

Trabajo Fin de grado  
Grado en Ingeniería Química

# **Efecto del precursor de zinc(II) sobre la estructura y comportamiento catalítico de Zn-Co-DMC en la síntesis de policarbonatos alifáticos con CO<sub>2</sub> y óxido de propileno**

Autor:

Erlantz Villar Ramírez

Directores:

María Pilar González Marcos

Juan Ramón González Velasco

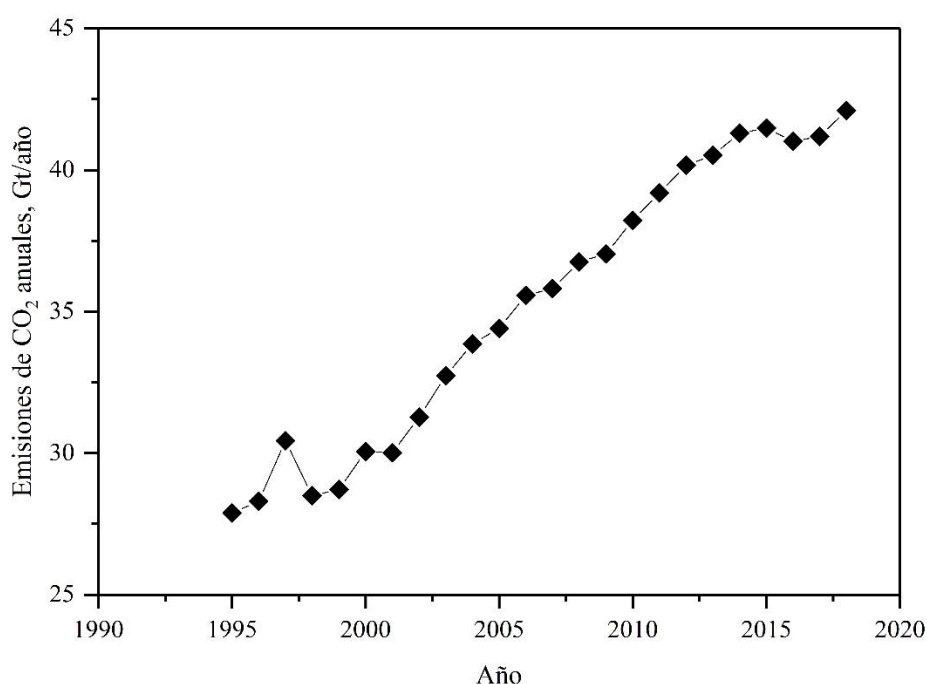
# ÍNDICE

1.	INTRODUCCIÓN .....	1
1.1	CO <sub>2</sub> COMO MATERIA PRIMA PARA LA SÍNTESIS DE POLÍMEROS SOSTENIBLES .....	1
1.2	PROBLEMÁTICA DE LOS PLÁSTICOS .....	3
1.3	POLÍMEROS BASADOS EN CO <sub>2</sub> .....	4
1.3.1	Reacción de copolimerización entre CO <sub>2</sub> y éteres cíclicos .....	4
1.4	COMPLEJOS BIMETÁLICOS DE CIANURO (DMC) COMO CATALIZADORES EN LA REACCIÓN DE ADICIÓN ENTRE CO <sub>2</sub> Y EPÓXIDOS .....	7
2.	OBJETIVOS .....	9
3.	METODOLOGÍA .....	10
3.1	MATERIALES Y REACTIVOS .....	10
3.2	SÍNTESIS DE CATALIZADORES .....	10
3.3	REACCIÓN DE COPOLIMERIZACIÓN .....	11
3.4	TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN .....	12
3.4.1	Análisis Elemental .....	12
3.4.2	Análisis Termogravimétrico con Espectrometría de Masas .....	13
3.4.3	Fluorescencia de Rayos X .....	13
3.4.4	Difracción de Rayos X .....	14
3.4.5	Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier .....	14
3.4.6	Microscopía Electrónica de Barrido .....	15
3.4.7	Adsorción física de N <sub>2</sub> a 77 K .....	16
3.4.8	Cromatografía de Permeación de Gel .....	17
4.	RESULTADOS .....	19
4.1	CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES .....	19
4.2	CARACTERIZACIÓN DE LOS POLÍMEROS .....	31
4.3	REACCIÓN DE COPOLIMERIZACIÓN ENTRE CO <sub>2</sub> Y OP .....	34
5.	CONCLUSIONES .....	36
6.	NOMENCLATURA .....	38
7.	BIBLIOGRAFÍA .....	41
8.	ANEXOS .....	46
8.1	ANEXO I .....	46
8.2	ANEXO II .....	47
8.3	ANEXO III .....	55
8.4	ANEXO IV .....	58

# 1. INTRODUCCIÓN

## 1.1 CO<sub>2</sub> COMO MATERIA PRIMA PARA LA SÍNTESIS DE POLÍMEROS SOSTENIBLES

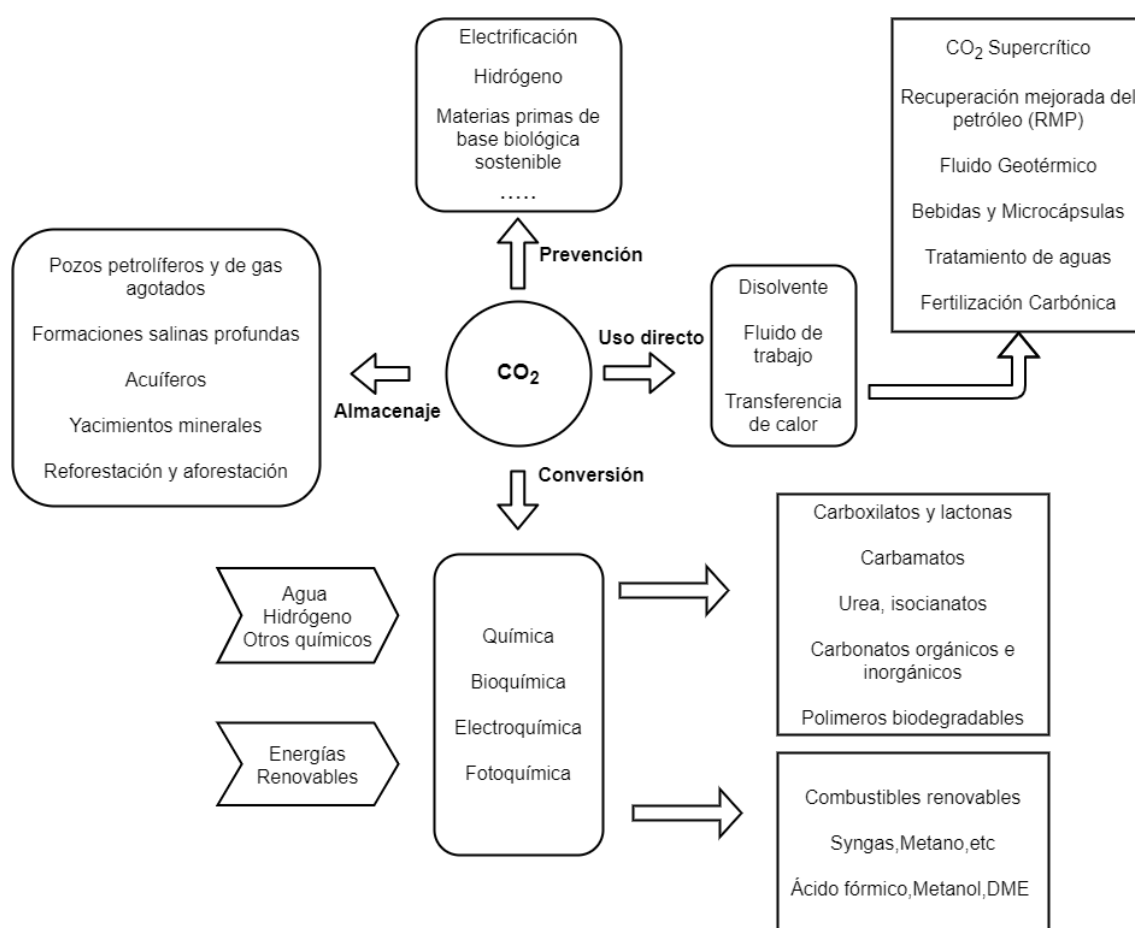
Las emisiones antropogénicas de gases de efecto invernadero (GEI), como es el CO<sub>2</sub>, han aumentado notablemente desde la era preindustrial, impulsadas en gran parte por el crecimiento económico y demográfico (Dennis y cols., 2014), tal y como corrobora la Figura 1.1. Un Informe del IPCC (2014) confirmó que el calentamiento global de nuestro sistema climático es inequívoco y está asociado con el aumento observado en las concentraciones de gases de efecto invernadero. Se estima que las actividades humanas han causado aproximadamente 1,0°C de calentamiento global por encima de niveles preindustriales, y es probable que alcance 1,5°C entre 2030 y 2052 si continúa aumentando al ritmo actual.



**Figura 1.1.-** Evolución de las emisiones antropogénicas de CO<sub>2</sub> (Global Carbon Project, 2017)

El dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) que se emite a la atmósfera procede fundamentalmente de actividades humanas y es considerado el mayor contribuidor al calentamiento global, debido a su gran influencia en el efecto invernadero (Muthuraj y Mekonnen, 2018). Según el informe de la EDGAR (2012), la emisión global de CO<sub>2</sub> fue de 33400 millones de toneladas en 2011, un 48% más que la de hace dos décadas. La administración NOAA (2013) afirma que, durante el siglo pasado, el nivel de CO<sub>2</sub> atmosférico aumentó más del 39%, de 280 ppm desde la época preindustrial hasta alcanzar 400 ppm en mayo de 2013, con un aumento correspondiente en la temperatura de la superficie global de aproximadamente 0,8-1°C. Según la organización Green-Alliance (2012), sus principales fuentes son la quema de combustibles fósiles, la utilización de la biomasa para la obtención de energía y la descomposición de carbonatos; principalmente en acerías e industrias cementeras. La misma organización prevé que, sin políticas de mitigación del cambio climático, las emisiones mundiales de GEI en 2030 aumentarán entre un 25 y un 90% con respecto al nivel del año 2000, con

concentraciones equivalentes de CO<sub>2</sub> en la atmósfera que crecerán hasta 600-1550 ppm. El informe del IPCC (2007) indica que, para evitar que ocurran los peores efectos del cambio climático, es necesario mantener el aumento de temperatura por debajo de 2°C en relación con los niveles preindustriales, y que las emisiones de CO<sub>2</sub> deberían reducirse globalmente en un 41-72% para 2050 y en un 78-118% para 2100 con respecto a los niveles de 2010. Esas reducciones pueden lograrse mediante la combinación de tecnologías de prevención y de mitigación, como se muestra en la Figura 1.2. Las técnicas de prevención, como la electrificación, el uso de hidrógeno como vector energético o la utilización de materias primas de base biológica sostenibles, evitan la creación de emisiones de CO<sub>2</sub>, ya que reemplazan el uso de combustibles fósiles, mientras que las técnicas de mitigación, como la captura y almacenamiento de CO<sub>2</sub> (CAC) y la captura y utilización de CO<sub>2</sub> (CUC), reducen la concentración de CO<sub>2</sub> en la atmósfera, almacenando o tratando directamente las emisiones. Estas opciones están técnicamente probadas a diversas escalas, pero su despliegue a gran escala puede verse condicionado por limitaciones económicas, financieras, de capacidad humana e institucionales en contextos específicos, y por las características específicas de las instalaciones industriales de gran escala.



**Figura 1.2.- Vías disponibles para reducir las emisiones atmosféricas de CO<sub>2</sub> (Jarvis y Samsatli, 2018)**

Los procesos CAC permiten capturar grandes volúmenes de CO<sub>2</sub> de la atmósfera y almacenarlos en formaciones subterráneas profundas. Gracias a esta tecnología se consigue reducir entre el 85 y el 90% de emisiones de CO<sub>2</sub>, en función del rendimiento de la etapa de captura (Leung y cols., 2014), por lo que resulta indispensable a corto plazo para reducir la concentración de CO<sub>2</sub> en la atmósfera. Sin embargo, el proceso presenta grandes limitaciones,

como el gran consumo de energía requerido, una eficiencia de captura baja, una cinética de absorción lenta, sensibilidad a los seísmos, incertidumbre en el tiempo de vida de los lugares de almacenamiento, preocupaciones por la seguridad de fugas accidentales, o capacidad de almacenamiento limitada, además de no aportar beneficios económicos (Yang y cols., 2012).

Las tecnologías CUC, en cambio, utilizan el CO<sub>2</sub> como materia prima para obtener otros productos orientados a sectores variados, pudiendo así obtener un gran beneficio económico. El CO<sub>2</sub> es un recurso atractivo, ya que es abundante, barato, no tóxico, no inflamable, no oxidante y está distribuido equilibradamente por todo el mundo (Klaus y cols., 2011). A pesar de todos los beneficios anteriormente mencionados, el CO<sub>2</sub> es una molécula muy estable e inerte, por lo que para utilizarlo como reactivo se necesitan otros reactivos de gran inestabilidad (epóxidos, trioxano, éteres de vinilo, aziridinas, etc.) además de tener que emplear catalizadores capaces de reducir lo suficiente la energía de activación de la reacción, o bien aportar una gran cantidad de energía al sistema, lo cual dificulta la rentabilidad del proceso. Es por eso que todavía los procesos de transformación del CO<sub>2</sub> tienen un bajo impacto en el mundo industrial (Freund y Roberts, 1996).

Una de las tecnologías de conversión que ha despertado un mayor interés en los últimos años es la síntesis de polímeros biodegradables a partir de CO<sub>2</sub> y éteres cíclicos, debido a los beneficios económicos y ambientales que puede aportar, siendo su mayor desventaja las propiedades de los polímeros obtenidos, las cuales limitan su rango de aplicación. Según Assen y Bardow (2014), la producción de polímeros que contienen un 20% en masa de CO<sub>2</sub> podrían reducir el impacto respecto al calentamiento global entre un 11 y 19% y entre un 13-16% el uso de combustibles fósiles, con respecto a los procesos convencionales. Por ello, cada vez hay más compañías interesadas en explotar esta tecnología. Empower Materials Inc. es una compañía que desde 2001 se dedica exclusivamente a la producción de polímeros basados en CO<sub>2</sub> para varios fines. Covestro inauguró en Alemania una planta de producción de polímeros basados en CO<sub>2</sub> con una capacidad de 5000 t/año (Covestro, 2018). Además, Novomer Inc. ha presentado varias patentes sobre la conversión procesos, catálisis, síntesis de polímeros y aplicaciones de polioles derivados del CO<sub>2</sub> y ha vendido una parte de su tecnología por un valor de 100 millones de dólares (Porcelli y cols., 2015).

## 1.2 PROBLEMÁTICA DE LOS PLASTICOS

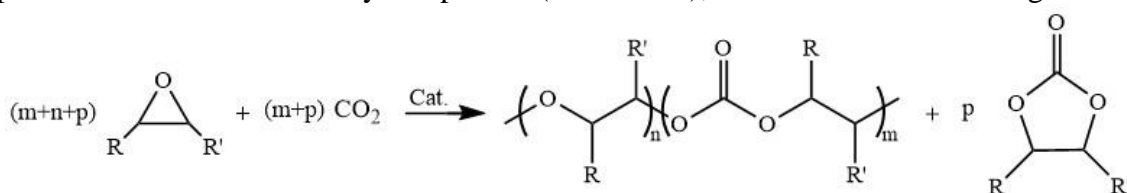
Los plásticos son hoy en día uno de los materiales más empleados tanto en la industria como en la vida cotidiana de las personas. Se estima que hasta hoy se han producido 8300 millones de toneladas (Geyer y cols., 2017), habiéndose reciclado alrededor del 9%, incinerado el 12% y el 79% restante se acumuló en vertederos en el año 2015 (Dilkes-Hoffman y cols., 2018). Los mismos autores estiman que, si no se toman medidas, en 2050 habrá 12000 millones de toneladas de desechos plásticos en vertederos o en el medio natural. Según la fundación Ellen Mcarthur (2016), las tasas de reciclaje de envases de plástico en todo el mundo son sólo un 14%, por lo que el sistema de reciclaje se está quedando corto. Además, la gran mayoría de los monómeros utilizados para su fabricación se derivan de los hidrocarburos fósiles y ninguno de los plásticos utilizados comúnmente es biodegradable (Geyer y cols., 2017). Como resultado, se acumulan, en lugar de descomponerse, causando contaminación, ya que son arrastrados a las vías fluviales y eventualmente a los océanos dañando el ecosistema marino (Dilkes-Hoffman y cols., 2018). Las mismas propiedades que hacen que los plásticos sean tan versátiles en innumerables aplicaciones, como son su durabilidad y resistencia a la degradación, hacen que estos materiales sean difíciles o imposibles de asimilar por la naturaleza. Por ello, se hace necesario aumentar el grado de reciclaje, disminuir el ritmo de consumo o producir polímeros más sostenibles (Thompson y cols., 2009).

No hay una solución única para abordar este problema, pero los plásticos biodegradables son un pilar fundamental en la solución de la acumulación de residuos sólidos plásticos y en la ayuda a la transición hacia una economía circular (Lord, 2016). Los plásticos biodegradables son aquellos que se descomponen como resultado de la acción natural de microorganismos, como las bacterias, los hongos y las algas, ya se hayan obtenido a partir de biomasa o a partir de derivados del petróleo (Philp y cols., 2013). Según Shen y cols. (2009), en 2007 la sustitución técnica máxima total de los plásticos convencionales podría llegar al 31% por plásticos biodegradables y un 63% por plásticos basados en biomasa pero no biodegradables, sustituyendo aproximadamente el 94% de los plásticos de origen fósil. Sin embargo, los niveles reales de sustitución están muy lejos de este máximo teórico, ya que es necesario mejorar los procesos de transformación para que sean eficientes y baratos, además de obtener polímeros sostenibles con propiedades iguales o mejores que los tradicionales. Además, no deben competir directamente con la producción de alimentos, puesto que la mayoría de plásticos biodegradables a partir de biomasa se basan en vegetales utilizados en la industria alimentaria, como el maíz, la patata o la caña de azúcar. Por ello, es necesario apostar por otros tipos de biomasa o bien apostar por otras fuentes no vegetales, como son los polímeros basados en CO<sub>2</sub>.

### 1.3 POLÍMEROS BASADOS EN CO<sub>2</sub>

#### 1.3.1 Reacción de copolimerización entre CO<sub>2</sub> y éteres cíclicos

La síntesis de polímeros basados en CO<sub>2</sub> se lleva a cabo mediante una reacción de copolimerización entre el CO<sub>2</sub> y un epóxido (éter cíclico), como se muestra en la figura 1.3.



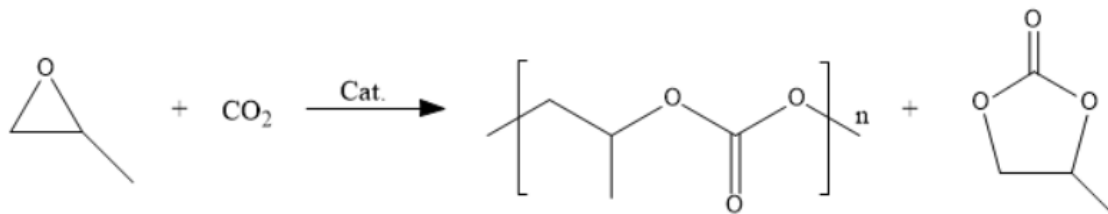
**Figura 1.3.** - Reacción general de copolimerización entre epóxidos y CO<sub>2</sub>

En función del sistema catalítico y las condiciones de operación empleadas, se puede manipular la reacción mostrada en la Figura 3 para generar policarbonatos (cuando  $n=0$ ), poliéter carbonatos ( $n \neq 0$ ), o carbonatos cíclicos ( $p \neq 0$ ), que normalmente se consideran como subproductos de una reacción secundaria.

El CO<sub>2</sub> puede copolimerizarse con varios éteres cíclicos que determinan las propiedades de los distintos polímeros producidos (Williams y cols., 2008). El poli(carbonato de etileno) (PEC), el poli(carbonato de propileno) (PPC), el poli(carbonato de butileno) (PBC), y el poli(carbonato de ciclohexeno) (PCHC), son los productos con mayor aplicación industrial que se pueden obtener mediante esta reacción variando los epóxidos de partida. Debido a las propiedades de biodegradabilidad, biocompatibilidad y transparencia del polímero obtenido y el bajo precio y disponibilidad del epóxido empleado, numerosos estudios muestran que el polímero obtenido a partir de óxido de propileno (OP), el PPC, es el principal copolímero basado en el CO<sub>2</sub> en términos de producción (Luinstra, 2008). Muthuraj y Mekonnen (2018) informan que sólo en China se produjeron unas 63000 toneladas de PPC en 2016, con un precio de unos 4 euros por kilogramo. En el mismo informe, se estima el tamaño del mercado mundial en el mismo año en unos 610 millones de dólares y se espera que crezca a una tasa del 6,64% anual. Además, nombran a Empower Materials, SK Energy, Novomer, BASF,

Cardia Bioplastics<sup>TM</sup>, Tianguan, Nantong Huasheng, Bangfeng y a Jiangsu Jinlong-CAS Chemical Co. como las principales empresas industriales en el mercado de PPC.

En la Figura 1.4 se muestra la reacción de copolimerización del CO<sub>2</sub> con el OP para generar el copolímero de polipropileno (PPC) y un carbonato cíclico, que en este caso es el carbonato de propileno (CP), como subproducto.



**Figura 1.4.-** Reacción de copolimerización de OP y CO<sub>2</sub>

La ventaja característica del PPC es su uso en función de su peso molecular. Si presenta un peso molecular alto, el PPC podría ser utilizado en aplicaciones tales como plásticos rígidos, materiales biomédicos, sanitarios o envases biodegradables, no sólo debido a su biodegradabilidad, sino también a las excelentes propiedades de barrera de gas. Por otro lado, cuando el PPC presenta un bajo peso molecular, se aplica como poliol en la fabricación de poliuretanos. Los poliuretanos, con una producción mundial de unas 20 toneladas métricas en 2014, se encuentran entre los seis polímeros más utilizados para una serie de aplicaciones (por ejemplo, espumas, elastómeros, revestimientos, termoplásticos, selladores y adhesivos). Las espumas de poliuretano a base de CO<sub>2</sub> se pueden usar para muchas aplicaciones debido a sus propiedades (resistencia mecánica, a la hidrólisis/oxidación), y son comparables o incluso mejores que los poliuretanos convencionales (Wang y cols., 2016).

### 1.3.1.1 Catalizadores y mecanismo de reacción

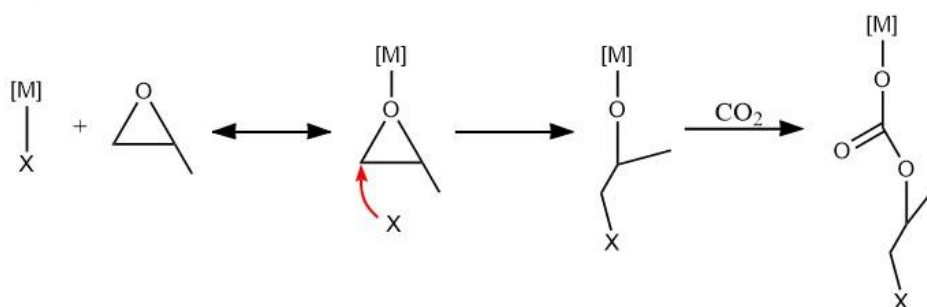
El mecanismo de reacción consiste en un tipo de polimerización por adición iónica, cuyas distintas fases se muestran en la Figura 1.5. La polimerización comienza por la coordinación de una molécula de epóxido en un centro metálico, lo que facilita el ataque nucleófilo al epóxido por parte de una base de Lewis, que puede ser un ligando directamente de coordinación al centro activo o puede ser un agente independiente que se introduce como co-catalizador provocando así la apertura del anillo (Paul y cols., 2015).

Después de la apertura del anillo, se genera un alcóxido intermedio sobre el que se inserta el CO<sub>2</sub>, produciendo una especie de carbonato metálico (Klaus y cols., 2011), que actuará como nucleófilo para la siguiente incorporación de una nueva unidad de epóxido. De esta forma, se genera un ciclo de polimerización durante la etapa de adición en el que se alternan la incorporación del CO<sub>2</sub> y el epóxido, lo que se conoce como propagación (Kember y cols., 2011). Además, se pueden formar enlaces tipo éter en la cadena de polímero por ataque, por parte de un alcóxido metálico, a una molécula de epóxido, en lugar de la inserción de CO<sub>2</sub>, obteniendo polietercarbonatos en vez de policarbonatos como producto.

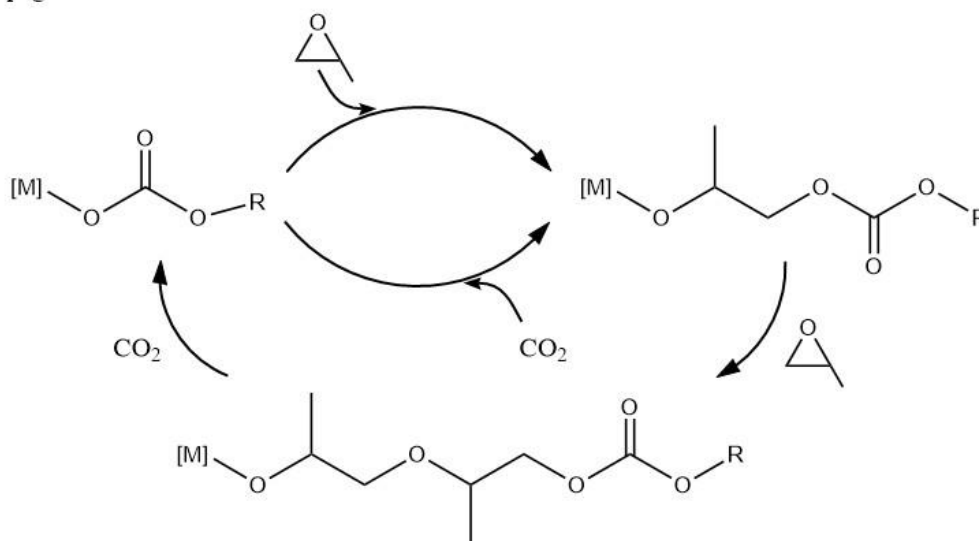
Al mismo tiempo, se pueden formar carbonatos cíclicos por reacciones secundarias denominadas “backbiting”; estas reacciones tienen lugar cuando un alcóxido y un carbonato de la cadena se combinan entre sí liberando moléculas de carbonatos cíclicos. Estos subproductos son energéticamente más estables que los polímeros y su formación se ve favorecida termodinámicamente. En general, cuanto mayor sea la temperatura de operación más favorecidas se verán las reacciones de “backbiting”.

La copolimerización de éteres cíclicos y  $\text{CO}_2$  es un tipo de polimerización viva, puesto que si se continúan añadiendo monómeros las cadenas poliméricas continuarán creciendo indefinidamente. El crecimiento de las cadenas se detiene mediante la transferencia de cadena, lo que permite controlar la masa molecular del polímero y su polidispersidad. Se puede controlar, además, el grupo final que se encuentra en la cadena polimérica mediante la variación de las concentraciones y tipo tanto de catalizador como de agente de transferencia de cadena (Trott y cols., 2016). Estas reacciones se producen cuando las polimerizaciones se realizan en presencia de compuestos protéticos (alcoholes, aminas y agua, entre otros). Estos compuestos, con hidrógenos activos, provocan reacciones más rápidas que la propagación, donde ocurre un intercambio entre la cadena polimérica y el agente protico, dando lugar a cadenas poliméricas con al menos un grupo terminal hidroxilo y a la formación de un alcóxido en el centro activo, de manera éste vuelve a estar disponible para iniciar el crecimiento de una nueva cadena polimérica, por lo que es un proceso reversible.

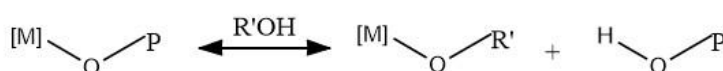
#### Iniciación



#### Propagación



#### Transferencia de cadena



**Figura 1.5.- Mecanismo de reacción de la copolimerización entre epóxidos y  $\text{CO}_2$**

Muchos estudios demostraron que la copolimerización de apertura de anillo de dióxido de carbono y epóxidos depende en gran medida de la selección del catalizador (Darensbourg y cols., 2014). Los catalizadores empleados, que pueden ser tanto homogéneos como heterogéneos, tienen unas características comunes: los centros metálicos actúan como ácidos de Lewis, y se encuentran, en un principio, unidos a ligandos formando alcóxidos,



carboxilatos, haluros o cualquier otro compuesto iónico (Klaus y cols., 2011). Son generalmente compuestos organometálicos en los que el heteroátomo metálico constituye la fase activa. El centro metálico puede ser Al, Cr, Co, Mg, Li, Zn, Cu o Cd (Coates y Moore, 2004), siendo los más empleados el  $\text{Zn}^{2+}$ , el  $\text{Cr}^{3+}$  y el  $\text{Co}^{3+}$  (Trott y cols., 2016), aunque no se pueden considerar catalizadores en el sentido estricto de la palabra porque no siguen el ciclo catalítico en el cual el catalizador vuelve a su estado final al acabar la reacción. De igual forma, la reacción de copolimerización no podría ocurrir sin estos compuestos, ya que, son iniciadores, provocando el crecimiento de la cadena polimérica. En general, los requisitos que han de cumplir (Luinstra, 2008) son: i) elevada incorporación de  $\text{CO}_2$ , ii) actividad suficiente para que no queden restos del catalizador y tener que purificarlo, iii) poder manipular el peso molecular y la microestructura del producto y iv) no ser tóxicos.

Los catalizadores homogéneos se pueden clasificar en dos tipos: sistemas bicomponentes, formados por un complejo metálico(III), que se emplean junto a un co-catalizador, normalmente iónico; y catalizadores dinucleares o bimetálicos, que son complejos formados por dos metales (II/III) (Sugimoto y cols., 2003). Normalmente operan bajo presiones moderadas/altas de  $\text{CO}_2$  (más de 10 bares). Recientemente, distintas investigaciones han demostrado que, además de haber mostrado una gran actividad y selectividad para la reacción de copolimerización de  $\text{CO}_2$ , permiten llevar a cabo un mayor control de la estereoselectividad, alternando perfectamente el encadenamiento bajo bajas presiones de dióxido de carbono, lo que facilita la producción de polímeros con las propiedades deseadas (Coates y Moore, 2004). Sin embargo, estos catalizadores suelen contener reactivos caros, procesos de síntesis complicados, operaciones de separación costosas y sensibilidad al aire y a la humedad (Sebastian y Srinivas, 2017).

Los catalizadores heterogéneos destacan debido a su bajo coste, facilidad de síntesis y una buena reproducibilidad. Las dos clases principales son el glutarato de zinc (u otros carboxilatos) y compuestos bimetálicos de cianuro (DMC, por sus siglas en inglés “double metal cyanide”). Estos últimos son tan activos que se pueden utilizar en concentraciones bajas, evitando la posterior etapa de purificación, por lo que son los empleados a nivel industrial. No obstante, los catalizadores heterogéneos presentan ciertas limitaciones en cuanto a estereoselectividad, y en muchas ocasiones conducen a productos con una amplia distribución en su composición y masas moleculares. Necesitan altas presiones de dióxido de carbono, y no obtienen un encadenamiento perfectamente alternado, sino que se producen policarbonatos enriquecidos con éter. El catalizador más estudiado es el  $\text{Zn}_3(\text{Co}(\text{CN})_6)_2$ , que generalmente muestra actividades muy altas pero bajas absorciones de  $\text{CO}_2$ .

#### **1.4 COMPLEJOS BIMETÁLICOS DE CIANURO (DMC) COMO CATALIZADORES EN LA REACCIÓN DE ADICIÓN ENTRE $\text{CO}_2$ Y EPÓXIDOS**

Los DMC son polímeros de coordinación constituidos por dos átomos metálicos conectados a través de grupos puente de cianuro con fórmula general  $\text{M}^{\text{A}}_m[\text{M}^{\text{B}}(\text{CN})_c]_n \cdot x\text{H}_2\text{O} \cdot y\text{R}$ , donde el metal  $\text{M}^{\text{A}}$  puede ser:  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{2+}$  o  $\text{Co}^{2+}$ , entre otros, y  $\text{M}^{\text{B}}$  puede ser:  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Pd}^{2+}$ , etc. R es un agente complejante (AC) (Hernandez y cols., 2013). El anión cianometalato,  $[\text{M}^{\text{B}}(\text{CN})_c]^{d-}$ , constituye el bloque de construcción y normalmente el número de coordinación del átomo metálico central determina la estructura cristalina del complejo, que puede ser uni-, bi- o tridimensional, ofreciendo una gran variedad de aplicaciones.

Los complejos DMC han demostrado ser activos en reacciones de esterificación, hidrólisis, adición, transesterificación, oxidación y en reacciones de apertura de anillo de epóxidos (Parvulescu y Kemnitz, 2016). Kruper y Swart (1985) fueron los primeros en aplicarlos en la reacción de copolimerización entre epóxidos y  $\text{CO}_2$ , que es actualmente su uso más prometedor (Srinivas, 2017). Los primeros estudios indicaron que el complejo formado por la combinación de  $\text{Zn}^{2+}$  como metal  $\text{M}^{\text{A}}$  y  $\text{Co}^{3+}$  como metal  $\text{M}^{\text{B}}$  era el más eficiente (Kuyper y cols., 1989). Entre sus principales ventajas se encuentran su alta actividad, hasta 60 kg de polímero/g cat., bajo precio, facilidad de síntesis, buena reproducibilidad e insensibilidad a los compuestos que contienen hidrógeno activo.

Normalmente, estos catalizadores se preparan por reacciones de precipitación de disoluciones acuosas de sales metálicas solubles en agua y sales de cianuro metálico, además del agente complejante (AC) soluble en agua (R), que se entremezcla durante la preparación del catalizador DMC para generar catalizadores más amorfos, ya que cuanto más amorfa sea la estructura de los catalizadores mayor es su actividad (Chen y cols., 2007). Los mismos autores corroboran que generalmente se considera que el catalizador DMC basado en  $\text{Zn}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$  obtiene los mejores resultados preparándose con exceso de  $\text{ZnCl}_2$  y usando *tert*-butanol como agente complejante. Sin embargo, los catalizadores de DMC son muy sensibles al proceso de preparación; incluso si se preparan con los mismos materiales de partida pueden mostrar grandes diferencias en su actividad catalítica (Zhang y cols., 2007).

La actividad catalítica de los complejos de DMC en la síntesis de policarbonatos alifáticos depende significativamente de varios factores, como los precursores hexacianometálicos, los precursores de haluros metálicos, las impurezas alcalinas, la temperatura de la síntesis catalítica, el tiempo de envejecimiento, el modo de adición de los reactivos, la cristalinidad y la fase cristalina, el tamaño medio de las partículas del catalizador, etc.

Varios autores han sintetizado complejos DMC utilizando diferentes sales de zinc (Dharman y cols., 2008), concluyendo que este parámetro es muy importante a la hora de definir la actividad de los catalizadores. Kim y cols. (2005) prepararon distintos DMC reaccionando  $\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$  con  $\text{ZnX}_2$  ( $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) utilizando *tert*-butanol como agente complejante y analizaron los catalizadores mediante distintos métodos espectroscópicos. Los catalizadores DMC mostraron en general una alta actividad para la copolimerización de  $\text{CO}_2$  de distintos epóxidos; concretamente en el uso de OP el catalizador óptimo resultó ser el preparado utilizando bromuro de zinc ya que, aunque no tiene la mayor actividad por un pequeño margen, se obtiene una mayor fijación de  $\text{CO}_2$  en el polímero. Otros autores (Huang y cols., 2003) prepararon DMC basados en  $\text{Zn}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$  utilizando diferentes sales de zinc y agentes complejantes. El estudio reveló que el catalizador amorfo preparado con  $\text{ZnCl}_2$  y *tert*-butanol tenía la mayor actividad en la copolimerización del óxido de propileno (hasta 26 kg de polímero/g de catalizador). Como se observa, ninguno de los autores llega a la misma conclusión aun operando en condiciones similares, por lo que el efecto de la sal de zinc es una variable importante que afecta a las propiedades del catalizador, y por lo tanto a la reacción, en la que aún no se han obtenido resultados concluyentes.

## 2. OBJETIVOS

Dos de los mayores desafíos a los que se enfrenta el mundo moderno son el cambio climático y el agotamiento de las reservas petrolíferas. Por un lado, las emisiones de CO<sub>2</sub> han aumentado de manera descontrolada desde el comienzo de la revolución industrial. Por otro, el ritmo de consumo de petróleo es tan elevado que es sólo cuestión de tiempo que las provisiones de esta fuente de energía no renovable se acaben. La síntesis de polímeros basados en CO<sub>2</sub> es una tecnología capaz de hacer frente a ambos problemas. No solo emplea CO<sub>2</sub> como materia prima para la síntesis de polímeros, uno de los materiales más consumidos en la actualidad a nivel mundial, sino que, además, el propio CO<sub>2</sub> desplaza a monómeros procedentes del petróleo como materia prima. Adicionalmente, los polímeros obtenidos a partir del CO<sub>2</sub> son de carácter biodegradable, lo cual ofrece una gran ventaja medioambiental.

El complejo Zn-Co DMC se erige como uno de los catalizadores con mejores perspectivas de cara a su aplicación industrial. No obstante, su utilización es aún escasa debido a ciertas limitaciones en su comportamiento catalítico. Este complejo se obtiene a través de una reacción de precipitación entre una sal soluble de zinc en exceso y una sal del anión hexacianocobaltato ([Co(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-</sup>), en presencia de un agente complejante. Se ha descrito en la bibliografía cómo la naturaleza del precursor de zinc tiene una gran influencia sobre las propiedades catalíticas del complejo considerado. No obstante, existe un gran desconocimiento en torno al impacto que este parámetro tiene sobre las propiedades físico-químicas del mismo. Este desconocimiento impide establecer relaciones estructura-actividad que permitan optimizar el desempeño de estos catalizadores. Por estos motivos, este proyecto se ha centrado en el estudio del efecto de la naturaleza del precursor de zinc sobre el rendimiento catalítico de los complejos Zn-Co DMC en la reacción de copolimerización entre el OP y el CO<sub>2</sub>. El objetivo principal, a su vez, se divide en varios subobjetivos;

- Evaluar la influencia de los precursores en las propiedades físico-químicas de los catalizadores.
- Estudiar el comportamiento de los catalizadores sintetizados en la reacción de polimerización.
- Establecer relaciones entre las propiedades físico-químicas de los catalizadores y su comportamiento en dicha reacción.

### 3. METODOLOGÍA

A continuación, se especifican los reactivos, métodos y equipos utilizados a lo largo del proyecto. Primero se detallan los reactivos utilizados para la síntesis de los catalizadores y su proceso de síntesis. Después, se explica el sistema de reacción con el que se ha estudiado la actividad catalítica de los DMC y se han producido los polímeros. Finalmente, se explican las técnicas y los equipos de caracterización utilizados para obtener las principales propiedades tanto de los catalizadores sintetizados como de los polietercarbonatos obtenidos mediante la reacción de copolimerización.

#### 3.1 MATERIALES Y REACTIVOS

El precursor  $K_3[Co(CN)_6]$  (95%), además de las sales de zinc  $ZnCl_2$  (99,99%),  $ZnBr_2$  (98%),  $ZnI_2$  (98%), junto con el *terc*-butanol (99,5%) utilizado como agente complejante en la síntesis de los catalizadores y el OP (99,5%) empleado en la reacción se obtuvieron de la casa ACROS Organics. El  $CO_2$  utilizado en la reacción de copolimerización es de Air Liquide (99,99%). Las sales de zinc restantes:  $Zn(CH_3COOH)_2 \cdot 2H_2O$ ,  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ,  $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ ,  $Zn(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ , se compraron en Sigma-Aldrich y todas tienen una pureza superior al 99%. Todos los reactivos se emplearon sin realizar ningún proceso de purificación previo.

#### 3.2 SÍNTESIS DE CATALIZADORES

Para la consecución de los objetivos planteados, se prepararon siete catalizadores distintos, empleando el mismo procedimiento y cambiando únicamente la sal de zinc empleada en cada uno. Las sales de zinc utilizadas como precursores han sido:  $ZnCl_2$ ,  $ZnBr_2$ ,  $ZnI_2$ ,  $Zn(CH_3COOH)_2 \cdot 2H_2O$ ,  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ,  $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$  y  $Zn(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ . El proceso seguido fue el siguiente:

1. Se prepara una disolución acuosa 0,16 M del precursor del ion  $[Co(CN)_6]^{3-}$  (disolución 1) y se mantiene bajo intensa agitación en la placa agitadora sin calefacción.
2. Se prepara una disolución 1,6 M del precursor del  $Zn^{2+}$  con un contenido en AC de 1:3 v/v con respecto al agua (disolución 2) y se mantiene bajo intensa agitación en la placa agitadora previamente calentada a 30°C, temperatura que se mantiene a lo largo de todo el proceso de síntesis.
3. Se mantienen ambas disoluciones bajo intensa agitación durante aproximadamente 10 minutos para asegurar la correcta dilución de ambas sales.
4. Usando una bomba peristáltica, se vierte la disolución 1 sobre la disolución 2 a una velocidad de 5 mL/min.
5. La suspensión formada se deja homogeneizar durante 20 minutos para después separar el sólido de las aguas madre mediante centrifugación (420 rpm durante 30 minutos).
6. El sólido recuperado se resuspende en 80 mL de una mezcla AC/ $H_2O$  de 1:1 (v/v) durante 20 minutos y se vuelve a separar mediante centrifugación.
7. El paso 6 se repite una vez más, incrementando la relación AC/ $H_2O$  a 3:1 (v/v).
8. Finalmente, el sólido se suspende en 80 mL de AC puro (100%) durante 20 minutos, y se separa el sólido por última vez mediante centrifugación.

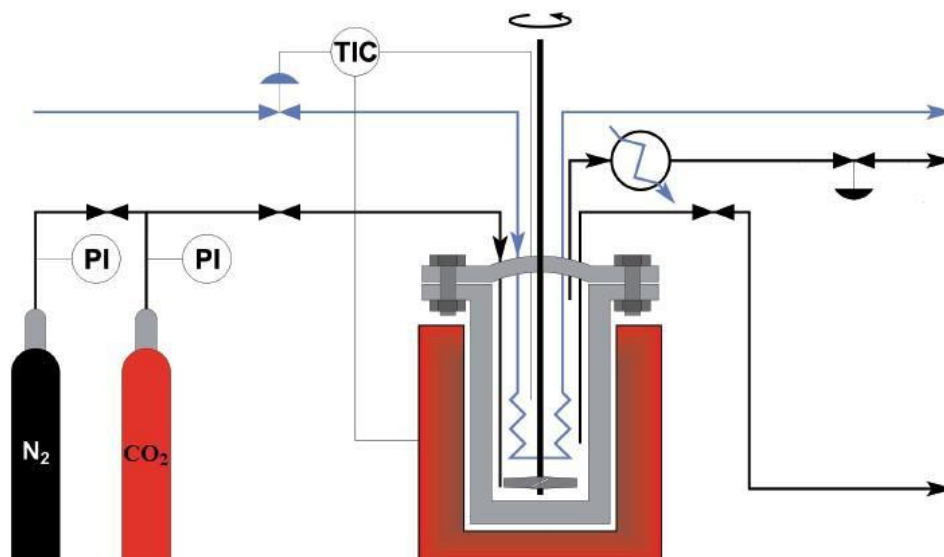
9. El sólido resultante de la última separación se vierte con cuidado en un balón de rotavapor y se seca a vacío a 50°C hasta peso constante.
10. Por último, se tamiza el sólido resultante hasta un tamaño inferior a 300  $\mu\text{m}$ , obteniendo así el catalizador en el estado en el que se empleará en la reacción y en los distintos métodos de caracterización.

Adicionalmente, se preparó un complejo Zn-Co DMC “puro”, en ausencia de agente complejante y/o exceso de la sal precursora de zinc. El objetivo de preparar este catalizador ha sido el de poder comparar un complejo Zn-Co DMC cúbico perfecto con los catalizadores sintetizados para, de esa manera, poder apreciar los cambios en su estructura. Para preparar este complejo, se siguió el procedimiento descrito por Rodríguez-Hernández y cols. (2007).

Los catalizadores se han denominado: DMC-X, siendo X el anión característico de la sal precursora de zinc. El complejo “puro” se ha denominado DMC-C, haciendo referencia a la fase cúbica perfecta que se espera obtener.

### 3.3 REACCIÓN DE COPOLIMERIZACIÓN

La reacción de copolimerización se ha llevado a cabo en un reactor discontinuo Autoclave Engineers de 300 mL, fabricado de una aleación Hastelloy C-276 altamente resistente a ataques químicos, y equipado con un agitador magnético de la serie MagneDrive® II, unos indicadores de presión, un serpentín de enfriamiento y un calentador de banda de sujeción (Figura 3.3.1). Además, el equipo cuenta con una unidad de control formada por tres lazos independientes gracias a la cual es posible controlar la presión, la velocidad de giro del motor de agitación y la temperatura en el interior y en la pared externa del reactor.



**Figura 3.1.-** Esquema del equipo de reacción empleado para la reacción de copolimerización

Adicionalmente a la línea de entrada de  $\text{CO}_2$ , el equipo cuenta con una entrada de  $\text{N}_2$  que se emplea para la inertización del reactor durante el pre-tratamiento, estas líneas de gases cuentan con un filtro de retención de partículas y una válvula anti-retorno para impedir el retroceso del gas hacia la bala. La línea de salida de gases cuenta con un condensador para evitar la liberación de posibles gases condensables; los gases que no han condensado se expulsan a la atmósfera mediante una válvula manual. Las líneas de entrada y salida de agua

de refrigeración se utilizan para controlar la temperatura en el interior del reactor, que se mide con un termopar que se introduce mediante una vaina. El transductor de presión mide la presión en el interior del reactor y la toma de muestras líquidas se utiliza para la toma de alícuotas líquidas.

Todas las reacciones de copolimerización se han llevado a cabo en las mismas condiciones de operación (15 bar, 90°C, 100 mg/kg DMC y 50 mL de OP). Dado que las reacciones de copolimerización entre OP y CO<sub>2</sub> en presencia de un complejo Zn-Co DMC presentan un tiempo de inducción de baja conversión seguido de un periodo de elevada actividad catalítica, el tiempo de reacción se ha fijado en 1 h sobre el tiempo de inducción. El final del tiempo de inducción se ha identificado por un incremento repentino en la temperatura del reactor a consecuencia de la reacción de copolimerización, que es de carácter exotérmico. En caso de que no se observe tiempo de inducción, como suele ocurrir con los catalizadores menos activos, el tiempo de reacción fue de 8 h.

A continuación, se detalla el procedimiento experimental empleado para la reacción de copolimerización entre el CO<sub>2</sub> y el OP:

1. Se llena el reactor con la cantidad correspondiente de catalizador y se sella.
2. Para eliminar toda traza de agua que pueda quedar en el reactor, se purga con N<sub>2</sub> y se calienta a 90°C bajo condiciones de presión reducida.
3. Una vez termina el pretratamiento se enfría el reactor a temperatura ambiente y se alimenta el OP.
4. El reactor se presuriza con CO<sub>2</sub> y se calienta hasta la temperatura de reacción ( $t = 0$ ).
5. Una vez finalizado el tiempo de reacción, se retira la calefacción, se despresuriza el reactor y se sumerge en un baño de hielo para parar la reacción.
6. El exceso de catalizador DMC se retira mediante filtración.
7. El monómero sin reaccionar se elimina calentando a 40°C a vacío hasta peso constante. El producto final purificado se pesa y se dispone para su análisis.

### **3.4 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN**

Para la determinación de las propiedades físico-químicas de los catalizadores DMC se han llevado a cabo las siguientes técnicas de caracterización: análisis elemental, análisis termogravimétrico acoplado a espectrometría de masas, fluorescencia de rayos X, difracción de rayos X, espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier, microscopía electrónica de barrido y adsorción física de N<sub>2</sub>. La caracterización de los polietercarbonatos sintetizados, por su parte, se ha llevado a cabo mediante espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier y cromatografía de permeación de gel.

#### **3.4.1 Análisis Elemental**

El análisis elemental (AE) es una técnica que proporciona el contenido total de C, H, N, S y O presente en un amplio rango de muestras de naturaleza orgánica e inorgánica tanto sólidas como líquidas. La técnica está basada en la completa e instantánea oxidación de la muestra mediante una combustión con oxígeno puro a una temperatura aproximada de 1000°C. Los

gases resultantes de la combustión ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{N}_2$  y  $\text{SO}_2$ ) son separados mediante técnicas cromatográficas y medidos y procesados teniendo en cuenta el peso de la muestra.

En este proyecto, se ha recurrido al análisis elemental para determinar la composición química de los catalizadores DMC. Los análisis se han realizado en los Servicios Generales de Investigación de la UPV/EHU (SGIker). El equipo empleado fue un analizador Euro EA Elemental Analyzer (CHNS) de la casa EuroVector.

### 3.4.2 Análisis Termogravimétrico con Espectrometría de Masas

La Termogravimetría (TG) está basada en la medida de la variación de la masa de una muestra cuando dicha muestra se somete a un programa de temperatura en una atmósfera controlada. La curva que representa la variación de la masa en función de la temperatura suministra información sobre la estabilidad térmica y la composición de la muestra original, de los intermedios que puedan formarse durante el análisis y de la composición del residuo que queda al final del mismo.

La Termogravimetría se usa comúnmente acoplada a Espectrometría de Masas (TG-EM). La espectrometría de masas (EM) es una técnica analítica de iones que identifica compuestos gaseosos, líquidos y sólidos, que permite medir su masa molecular, que puede proporcionar información estructural, y que proporciona información cuantitativa. Este proceso requiere de una primera etapa de ionización que convierte átomos o moléculas en especies iónicas gaseosas (primero es la vaporización y luego la ionización). En la segunda etapa se necesita separar o analizar los iones formados mediante diferentes analizadores o filtros basados en fundamentos físicos de diferente naturaleza, donde se separan en función tanto de la carga como de la masa.

Cuando se utilizan los dos métodos conjuntamente, es posible analizar por EM los gases emitidos por dicha muestra cuando es sometida a un programa de temperatura en una atmósfera controlada (TG). En este proyecto, se han utilizado ambos métodos conjuntamente para estudiar la pérdida de compuestos orgánicos a partir de la pérdida de masa observada en TG y asignarla al *tert*-butanol o al agua analizando los gases generados mediante espectrometría de masas.

Para la técnica TG se empleó en un equipo SETSYS Evolution TGA de la casa Setaram. Los análisis se llevaron a cabo bajo flujo de  $\text{N}_2$  (50 mL/min) con una rampa de temperatura desde 25 hasta 375 °C, temperatura a la cuál comenzaba la descomposición de las muestras. El espectrómetro de masas utilizado pertenece a la casa Pfeiffer.

### 3.4.3 Fluorescencia de Rayos X

La fluorescencia de rayos X (FRX) es una técnica espectroscópica que utiliza la emisión de radiación X generada al excitar una muestra con una fuente de radiación X para identificar los elementos y concentraciones presentes en la muestra. La radiación X incidente en la muestra expulsa electrones de capas interiores del átomo y los electrones de capas más externas con una mayor energía ocupan las vacantes. El exceso energético resultante de esta transición se disipa en forma de fluorescencia de rayos X, con una longitud de onda característica que depende del gradiente energético entre los orbitales electrónicos implicados y una intensidad directamente relacionada con la concentración del elemento en la muestra. Tiene como finalidad principal el análisis químico elemental, tanto cualitativo como cuantitativo, de los elementos comprendidos entre el flúor (F) y el uranio (U), de muestras sólidas (filtros,

metales, rocas, muestras en polvo, tejidos, etc.). En este proyecto, esta técnica se ha empleado para conocer el contenido en K, Cl, Zn y Co de los catalizadores DMC.

El análisis FRX de las muestras se llevó a cabo en los SGIker de la UPV/EHU. Las muestras se analizaron en formato polvo en un espectrómetro de dispersión de longitud de onda PANalytical/AXIOS. Dado que no se disponía de curvas de calibración, el análisis fue de carácter semicuantitativo. Los valores obtenidos fueron reajustados tomando en cuenta la parte orgánica extraída de las técnicas AE y TG.

### 3.4.4 Difracción de Rayos X

La difracción de rayos X (DRX) es una técnica basada en el fenómeno de dispersión de una radiación X cuando esta incide sobre una muestra. Para que la difracción sea observable, la distancia que se repite en la estructura periódica ha de ser aproximadamente igual a la longitud de onda de la luz irradiada. En base a esto, Bragg expresó la condición necesaria para la difracción entre plano de átomos a través de una expresión matemática conocida como la Ley de Bragg expresada en la Ecuación 3.1.

$$n\lambda = 2d \sin(\theta) \quad (3.1)$$

donde:  $n$  es un número entero (denominado orden de reflexión),  $\lambda$  es la longitud de onda incidente,  $d$  es la distancia interplanar y  $\theta$  es el ángulo formado entre el rayo incidente y la muestra.

Si se representa la intensidad de radiación que llega al detector frente al ángulo  $\theta$  aparecerá un pico cuando se cumpla la condición de Bragg. A dicha representación se la denomina diagrama de difracción o difractograma. La dirección en la que sale el haz difractado forma un ángulo  $\theta$  con la superficie de la familia de plano que difractan, es decir, un ángulo  $2\theta$  con la dirección de incidencia del haz de rayos X. La difracción de rayos X permite abordar la identificación de fases cristalinas, puesto que todos los sólidos cristalinos poseen su difractograma característico, tanto en su aspecto cualitativo como cuantitativo.

En este proyecto, la DRX se ha empleado para identificar las fases y el grado de cristalinidad de los catalizadores DMC. Los análisis se han llevado a cabo en los SGIker de la UPV/EHU. Para la recolección de datos se empleó un Philips X'pert PRO usando un ánodo de cobre ( $\lambda = 1,541874 \text{ \AA}$ ). Los datos fueron tomados entre valores de  $2\theta$  de 5 a  $50^\circ$ , con un tamaño y un tiempo de paso de  $0,026^\circ$  y 598 s, respectivamente.

### 3.4.5 Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier

La espectroscopía infrarroja (IR) ha sido una técnica usada regularmente en la caracterización de catalizadores, especialmente desde la década de los 60, cuando se incorporó el método de transformada de Fourier (FTIR) a los espectrómetros comerciales. De manera sencilla, un espectro IR se puede entender como el espectro vibracional de una muestra. Cuando se hace pasar radiación infrarroja a través de dicha muestra, parte de esta radiación es absorbida por la misma, lo que provoca una alteración en el estado vibracional de las moléculas. Aunque el espectro IR caracteriza a cada compuesto, se encuentra que ciertas agrupaciones atómicas dan lugar siempre a bandas en un determinado intervalo de frecuencias, independiente de la naturaleza del resto de la molécula. La existencia de estas bandas, características de grupos funcionales, permite una amplia utilización de la espectroscopía IR en la determinación



estructural. En lugar de comprobar la absorción de la muestra una tras otra con longitudes de onda individuales (dispersivas), la espectroscopía FTIR permite registrar toda la información espectral simultáneamente mediante el uso de la transformada de Fourier como método matemático para el desarrollo del espectro. El método FTIR ofrece dos grandes ventajas con respecto al convencional: mayor sensibilidad y mejor resolución de los espectros. Esta técnica se emplea en la caracterización de diferentes compuestos para identificar los grupos funcionales presentes en las muestras.

Una de las principales ventajas de la FTIR es su gran versatilidad, ya que permite estudiar infinidad de muestras con independencia de su estado. En este proyecto, la FTIR se ha empleado para la confirmación de la estructura tanto en los catalizadores DMC como en los policarbonatos alifáticos sintetizados. Los datos se han recogido en un espectrómetro Cary 600 FTIR de la casa Agilent Technologies. Se han registrado 50 barridos por espectro con una resolución de  $4\text{ cm}^{-1}$ . Las muestras, tanto en el caso de los catalizadores como de los polímeros, se han preparado empleando la técnica del disco de KBr (proporción 1:100 muestra/KBr). En el caso de los polímeros, los discos de KBr se han preparado suspendiendo dichos discos en una disolución del polímero en acetona y procediendo a un secado lento del disolvente, con lo que llega a depositarse una película de polímero sobre la pastilla.

La técnica de IR también puede ser empleada en el análisis cuantitativo. La ley de Beer-Lambert (Ecuación 3.2) relaciona la concentración de un absorbente con la radiación absorbida por el mismo.

$$A = \varepsilon \ell c \quad (3.2)$$

donde:  $A$  es la absorbancia,  $\varepsilon$  es el coeficiente de atenuación molar,  $\ell$  es la distancia atravesada por la radiación en el medio y  $c$  es la concentración del absorbente en el medio.

Generalmente, la concentración de un compuesto en una muestra se puede determinar a partir de una banda exclusiva de ese compuesto y contando con una curva de calibración. La curva ha de representar la intensidad de la banda característica frente a la concentración de ese compuesto en la muestra. En el caso concreto de los copolímeros, una técnica comúnmente empleada consiste en construir curvas de calibración a partir de la representación de la relación entre bandas características de cada uno de los monómeros frente al contenido porcentual de los mismos. De esta forma, se puede conocer la composición del copolímero directamente a partir de su espectro FTIR.

### 3.4.6. Microscopía Electrónica de Barrido

La microscopía electrónica de barrido (SEM) utiliza electrones en lugar de luz para formar una imagen. Para lograrlo, el equipo cuenta con un dispositivo que genera un haz de electrones entre 0,5 y 35 kV para iluminar la muestra, y con diferentes detectores se recogen los electrones generados de la interacción con la superficie de la misma para crear una imagen que refleja sus características superficiales, pudiendo proporcionar información de las formas, texturas y composición química de sus constituyentes. En este proyecto, se ha empleado la SEM para determinar la topografía de la superficie de los catalizadores DMC. Las muestras han sido analizadas en un microscopio HITACHI S-4800, operando a 10 kV, en los SGIker de la UPV/EHU.

### 3.4.7 Adsorción física de N<sub>2</sub> a 77 K

La adsorción física o fisisorción de gases es una técnica de análisis de propiedades texturales (superficie específica, volumen y tamaño de poros) basada en la interacción que tiene lugar entre un gas (adsorbato) y el sólido que se quiere caracterizar (adsorbente). El resultado de estos análisis es la ‘isoterma de adsorción-desorción’, que consiste en una serie de datos que relacionan el volumen de gas retenido por la superficie del sólido a caracterizar en función de las condiciones de presión.

La determinación de la superficie específica se realiza comúnmente utilizando el método BET desarrollado originalmente por Brunauer, Emmet y Teller (1938). La ecuación BET se escribe:

$$\frac{P}{V_{ads}(P_0 - P)} = \frac{1}{v_m C} + \frac{(C - 1)}{V_m C} \frac{P}{P_0} \quad (3.3)$$

donde:  $V_{ads}$  es el volumen de gas adsorbido,  $V_m$  es el volumen de adsorbato requerido para formar una monocapa,  $C$  es una constante relacionada con el calor de adsorción y desorción de adsorbato,  $P_0$  es la presión de saturación del adsorbato y  $P$  es la presión medida.

El método BET descansa sobre una serie de supuestos que no se cumplen en los materiales microporosos. Por ese motivo, su aplicación a los mismos es errónea. Aún así, este método se emplea en numerosas ocasiones con este tipo de materiales, aún sabiendo que los resultados son meramente indicativos. No obstante, surge un gran problema a la hora de calcular la superficie específica de los materiales microporosos mediante el método BET: la representación gráfica de  $P/[V_{ads}(P_0 - P)]$  frente a  $P/P_0$  en un material microporoso da lugar a diversas regiones lineales. Esto se traduce en variaciones de hasta el 30% en la medida de la superficie específica a la hora de aplicar BET a materiales microporosos. Rouquerol y cols. (2007) propusieron un método para la aplicación de la teoría BET a materiales microporosos capaz de superar las limitaciones mencionadas dando lugar a valores de superficie específica reproducibles. Este método se basa en dos criterios:

- 1) El término  $V_{ads}(P_0 - P)$  debe aumentar continuamente con la presión relativa ( $P/P_0$ ) en la región seleccionada.
- 2) La región lineal seleccionada ha de cortar el eje de las ordenadas en valores positivos. En otras palabras, el valor del término  $C$  no puede ser negativo.

Además, los mismos autores demostraron, a partir de experimentos basados en calorimetría, que el término  $V_m$  se corresponde, en materiales microporosos, con las moléculas más fuertemente retenidas. Es decir, las moléculas contenidas en el interior de los microporos más las moléculas que forman la monocapa en el exterior de los mismos. Por ese motivo, el método de Rouquerol propone extraer el volumen de los microporos a partir de  $V_m$ , restando el volumen de la monocapa en la región no microporosa. Este último término se puede obtener fácilmente a partir del método  $t$ -plot (De Boer y cols., 1996). El método  $t$ -plot consiste en la representación gráfica del volumen de N<sub>2</sub> adsorbido frente al espesor estadístico ( $t$ ) de una capa absorbida en una superficie no porosa para cada valor  $P/P_0$ . El valor de  $t$  se suele obtener a partir de la Ecuación 3.4, propuesta por Harkins y Jura (1943).

$$t(\text{\AA}) = \left[ \frac{13,99}{0,034 - \log\left(\frac{P}{P_0}\right)} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (3.4)$$

En sólidos microporosos, la parte lineal de la curva  $t$ -plot tiene una intersección positiva con el eje de ordenadas. Dicha intersección es equivalente al volumen de los microporos y la pendiente de la recta se debe al área externa.

Otra teoría ampliamente utilizada en el análisis de sólidos microporosos es la de Dubinin-Astakhov (1975). Ésta se rige por la Ecuación 3.5.

$$V_{ads} = V_{micro} e^{-(A/E_0)^n} \quad (3.5)$$

donde:  $V_{micro}$  es el volumen de los microporos,  $E_0$  es la energía característica de adsorción y  $A$  es el potencial de adsorción, que viene dado por la ecuación:

$$A = RT \ln \frac{P}{P_0} \quad (3.6)$$

También es posible estimar la superficie específica de un material microporoso a partir del modelo de Dubinin-Astakhov, considerando que el volumen de adsorbente requerido para llenar los microporos se extendiera como una monocapa de moléculas compactas (Carrasco-Marín y cols., 2015). Al igual que en el caso del modelo BET, se trataría de un área indicativa, no de un valor exacto.

La ecuación de Dubinin-Astakhov se ha usado recurrentemente en la caracterización de complejos DMC (Roque y cols., 2007; Balmaseda y cols., 2006; Cartraud y cols., 1981). En este trabajo se ha empleado para determinar el área superficial y el volumen de los microporos como método alternativo a los anteriormente descritos.

Todos los experimentos se han llevado a cabo en un equipo ASAP 2020 de la casa Micromeritics. Previo al análisis, las muestras se han desgasificado a vacío, a una temperatura de 150 °C durante 10 h. El tratamiento matemático de los datos se ha realizado con la asistencia del software MicroActive de la misma casa Micromeritics.

### 3.4.8 Cromatografía de Permeación de Gel

La cromatografía de permeación en gel (GPC) es una técnica de separación que se basa en la diferencia en el tamaño molecular efectivo de moléculas en disolución. Para llevar a cabo la separación, se inyecta la muestra en una corriente de flujo continuo que pasa a través de un gel rígido poroso. Las partículas más pequeñas del material pueden ingresar a los poros más fácilmente y, por lo tanto, pasan más tiempo en estos poros, lo que aumenta su tiempo de retención. Por el contrario, las partículas más grandes pasan poco o ningún tiempo en los poros y se eluyen rápidamente. El método requiere calibración con muestras estándar, generalmente poliestireno monodisperso de varias masas moleculares. La calibración permite establecer una relación entre la masa molecular ( $M_i$ ) y el tiempo de retención de cada molécula. Para los polímeros, se calculan dos tipos de pesos moleculares promedio:

$$M_n = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} M_i N_i}{\sum_{i=1}^{\infty} N_i} \quad (3.7)$$

$$M_W = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} M_i^2 N_i}{\sum_{i=1}^{\infty} M_i N_i} \quad (3.8)$$

La Ecuación 3.7 define el peso molecular promedio referido al número de moléculas, mientras que la Ecuación 3.8 define el peso molecular promedio referido al tamaño (o peso) de las moléculas. La relación entre ambos términos recibe el nombre de polidispersidad (*PDI*) y define la variación de la distribución de pesos moleculares.

$$PDI = \frac{M_W}{M_n} \quad (3.9)$$

En este proyecto, se ha empleado la GPC para determinar el peso molecular de los polietercarbonatos sintetizados.

## 4. RESULTADOS

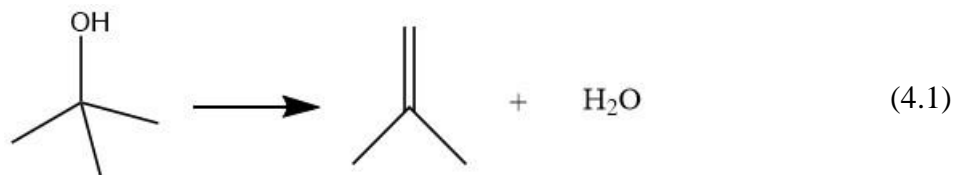
### 4.1 CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES

La composición química de los complejos DMC se ha determinado a partir de la combinación de las técnicas FRX, AE y ATG. La técnica FRX permite conocer el contenido tanto en los metales zinc y cobalto como en cloro, bromo, yodo y azufre, que constituyen la parte inorgánica de los complejos. El contenido en C y N se ha extraído a partir de AE, mientras que el contenido en orgánicos volátiles ( $\text{H}_2\text{O}$  y *tert*-butanol) se obtuvo mediante las curvas ATG. Dado que los resultados obtenidos a partir de FRX son semicuantitativos, éstos se han normalizado a partir del contenido en la parte orgánica obtenido mediante AE y ATG. Para el cálculo se ha supuesto que la estructura de los aniones  $\text{SO}_4^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$  y  $\text{CH}_3\text{OO}^-$  se mantiene en los catalizadores.

Los resultados se adjuntan en la Tabla 4.1. Como era de esperar, se observa la presencia de todos los aniones en el producto final. Estos aniones se encuentran presumiblemente coordinados a átomos de zinc formando puentes entre láminas consecutivas en la estructura triclinica (monoclinica en el caso del acetato) y/o coordinados a átomos de zinc en la superficie del compuesto. El hecho de que la relación Zn/Co sea mayor de 1,5 (que es la correspondiente a la estructura cúbica) también demuestra que hay una combinación de fases en la estructura de los catalizadores exceptuando el DMC-C.

Además, todos los catalizadores muestran trazas de  $\text{K}^+$  que quedan atrapadas en la estructura, provenientes del precursor  $\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$  empleado en la síntesis de los DMC. En el caso del complejo DMC- $\text{ClO}_4$ , el contenido en  $\text{K}^+$  es sustancialmente mayor que en el resto de catalizadores. Estos resultados casan con los obtenidos a partir de DRX, donde se identificaba la presencia de  $\text{KClO}_3$ . Los catalizadores que contienen más *tert*-butanol suelen presentar en general una mayor actividad, siendo los DMC-I, DMC-Cl y DMC-Br los más destacados.

La técnica ATG-MS se erige como una técnica fundamental en la caracterización de estos catalizadores, ya que permite cuantificar el contenido en compuestos orgánicos volátiles del catalizador. Por regla general, a mayor contenido en el agente complejante empleado, en este caso *tert*-butanol, mayor es la actividad de los complejos DMC. En la Tabla 4.2 se muestran las pérdidas de masa correspondientes a cada catalizador. Las curvas ATG, junto con las masas más características, se adjuntan en el Anexo II. Exceptuando el complejo DMC-C, en todos los demás complejos se diferencian tres pérdidas de masa: la primera entre 25 y 100 °C correspondiente al agua, la segunda entre 100 y 250 °C correspondiente a la pérdida de *tert*-butanol y la tercera entre 250 y 365 °C que corresponde también al *tert*-butanol. Esta pérdida se identifica por medio de la masa 41, que corresponde al fragmento  $\text{C}_3\text{H}_5^+$  que es el principal fragmento involucrado en la descomposición del isobutileno. El isobutileno se forma a partir de la deshidratación del *tert*-butanol, según la reacción:



**Tabla 4.1.- Composición química de los catalizadores DMC sintetizados**

Cat.	FRX, % m/m			Análisis Elemental, % m/m		ATG, % m/m		X <sup>-</sup>	Fórmulas moleculares estimadas
	Zn	Co	K	C	N	H <sub>2</sub> O	t-BtuOH		
DMC-C	23,90	14,13	0,26	17,35	19,36	24,86	-	-	Zn <sub>3</sub> [Co(CN) <sub>6</sub> ] <sub>2</sub> ·12 H <sub>2</sub> O *
DMC-SO <sub>4</sub>	22,38	13,47	0,75	21,90	19,25	15,68	6,82	4,22	K <sub>0,08</sub> Zn <sub>1,49</sub> [Co(CN) <sub>6,00</sub> ](SO <sub>4</sub> ) <sub>0,19</sub> ·3,81 H <sub>2</sub> O·0,39 t-BtuOH
DMC-NO <sub>3</sub>	23,51	13,00	0,79	18,31	17,24	17,05	6,38	7,51	K <sub>0,09</sub> Zn <sub>1,63</sub> [Co(CN) <sub>5,58</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>0,64</sub> ·4,30 H <sub>2</sub> O·0,41 t-BtuOH
DMC-ClO <sub>4</sub>	17,95	12,49	3,47	21,68	18,96	13,29	6,03	10,10	K <sub>0,42</sub> Zn <sub>1,36</sub> [Co(CN) <sub>6,39</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>0,48</sub> ·3,48 H <sub>2</sub> O·0,37 t-BtuOH
DMC-Ac	30,21	11,12	2,00	22,88	14,70	8,55	3,70	15,76	K <sub>0,27</sub> Zn <sub>2,00</sub> [Co(CN) <sub>5,57</sub> ](CH <sub>3</sub> COO) <sub>1,37</sub> ·2,52 H <sub>2</sub> O·0,26 t-BtuOH
DMC-Cl	26,51	13,50	0,23	25,34	19,28	8,25	12,44	2,61	K <sub>0,03</sub> Zn <sub>1,77</sub> [Co(CN) <sub>6,01</sub> ]Cl <sub>0,32</sub> ·2,08 H <sub>2</sub> O·0,75 t-BtuOH
DMC-Br	24,86	13,78	0,43	22,34	18,39	12,96	9,23	4,06	K <sub>0,05</sub> Zn <sub>1,62</sub> [Co(CN) <sub>5,62</sub> ]Br <sub>0,22</sub> ·3,08 H <sub>2</sub> O·0,52 t-BtuOH
DMC-I	27,86	13,20	0,09	22,24	17,28	8,04	12,74	6,31	K <sub>0,01</sub> Zn <sub>1,90</sub> [Co(CN) <sub>5,51</sub> ]I <sub>0,22</sub> ·1,99 H <sub>2</sub> O·0,75 t-BtuOH

X<sup>-</sup> = SO<sub>4</sub><sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup> e I<sup>-</sup>.

\* Fórmula de un complejo puro, ya que no se ha usado agente complejante.

En ausencia de catalizador, esta reacción ocurre a temperaturas por encima de los 400 °C. La pérdida de *terc*-butanol en su forma hidratada se ha manifestado en estos casos con picos en torno a 200 °C y 320 °C. Por tanto, se llega a la conclusión de que los propios centros Lewis presentes en los complejos DMC actúan como catalizadores para la reacción de deshidratación del *terc*-butanol.

La masa 59, que corresponde al fragmento  $C_3H_7O^+$ , principal componente en la fragmentación de *terc*-butanol, también aparece con pequeña intensidad en las muestras, indicando que una pequeña porción del *terc*-butanol se pierde sin sufrir un proceso de deshidratación.

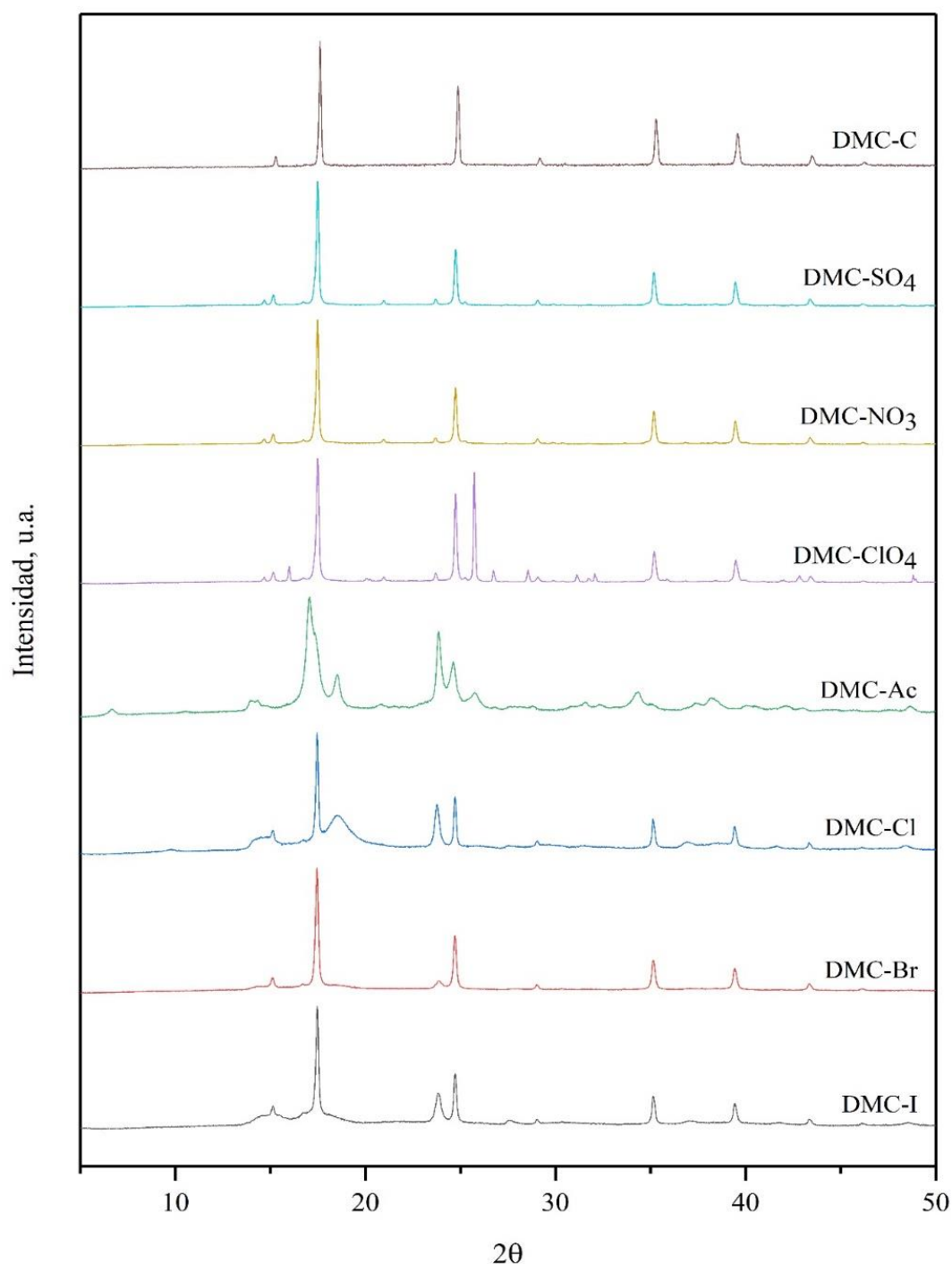
**Tabla 4.2.- Valores cuantitativos de las pérdidas de masa de los catalizadores DMC sintetizados**

Cat.	Pérdidas de peso, %			m <sub>Res</sub>
	25-100 °C	100-250 °C	250-365 °C	
DMC-C	24,86	1,37	0,64	73,12
DMC-SO <sub>4</sub>	15,68	4,59	2,23	77,50
DMC-NO <sub>3</sub>	17,05	3,98	2,40	76,57
DMC-ClO <sub>4</sub>	13,29	3,73	2,30	80,68
DMC-Ac	8,55	3,70	15,76	71,99
DMC-Cl	8,25	10,60	1,84	79,31
DMC-Br	12,96	7,55	1,68	77,81
DMC-I	8,04	9,62	3,11	79,22

Los resultados para el catalizador DMC-Ac son diferentes, ya que su estructura difiere de los demás. También se distinguen tres etapas de pérdida de peso, pero en la última hay pérdida mayoritariamente del anión acetato. La pérdida de este anión se manifiesta en forma de las masas 44, correspondiente al CO<sub>2</sub>, y 43, correspondiente al C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>. La descomposición del acetato en forma de estas dos masas ya ha sido previamente reportada en otros acetatos metálicos (Tackett, 1989). Por otra parte, el DMC-C, al no haber sido preparado en presencia de agente complejante, no presenta ninguna pérdida de *terc*-butanol; únicamente se observa la pérdida correspondiente al agua entre 25-100 °C.

El grado de cristalinidad y pureza de las fases cristalinas presentes en los complejos DMC tiene un gran impacto sobre su comportamiento catalítico (Sebastian y Srinivas, 2015), y ha sido analizada mediante XRD. La Figura 4.1 muestra los espectros de difracción de los catalizadores sintetizados. Cuando un complejo Zn-Co DMC se sintetiza en ausencia de un agente complejante, como el *terc*-butanol, y con un exceso de la sal de zinc, el resultado es una fase cúbica de grupo espacial Fm-3m que se caracteriza por picos en  $2\theta = 14,9^\circ, 17,3^\circ, 24,5^\circ, 28,8^\circ, 34,8^\circ$  y  $39,2^\circ$ . Esta fase coincide con la observada para el complejo DMC-C. El resto de catalizadores, exceptuando el DMC-Ac, muestran picos adicionales en  $2\theta = 14,5^\circ, 17,0^\circ, 20,6^\circ, 23,7^\circ$  y  $24,7^\circ$ . Estos picos se relacionan, según Almora-Barrios y cols. (2015), con una fase laminar triclinica de grupo espacial P-1 en la que cada lámina está formada por tetraedros de zinc unidos mediante octaedros de cobalto y en las que las láminas están unidas unas a otras mediante átomos de cloro, grupos OH o el agente complejante (ver Figura 4.2). Esta fase laminar se manifiesta cuando se emplea un exceso de sal de zinc y un agente complejante en su proceso de síntesis. Su presencia se relaciona con un aumento sustancial en la actividad de los complejos Zn-Co DMC. En general, esta fase laminar presenta un orden

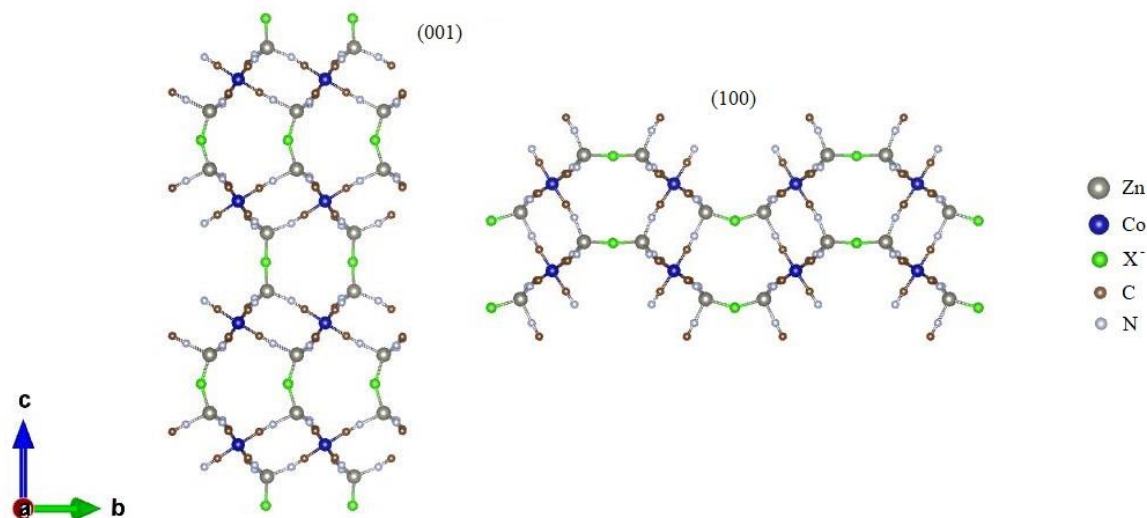
crystalino de corto alcance, lo que se traduce en un ensanchamiento de los picos característicos. Este ensanchamiento se puede apreciar claramente en los complejos DMC-Cl, DMC-Br y DMC-I, pero no así en los DMC-SO<sub>4</sub>, DMC-ClO<sub>4</sub> y DMC-NO<sub>3</sub>. El bajo grado de cristalinidad también ha sido tradicionalmente vinculado, en la bibliografía, con un aumento en las prestaciones catalíticas de estos complejos, por lo que, en principio, debido al bajo grado de cristalinidad, los complejos DMC-Cl, DMC-Br y DMC-I deberían de ser los más activos.



**Figura 4.1.-** Difractogramas de rayos X de los catalizadores DMC sintetizados

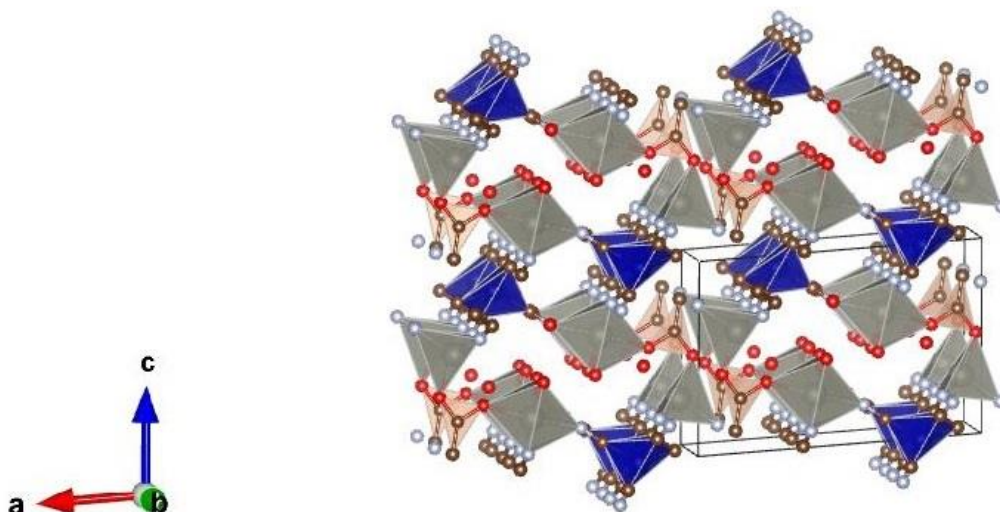


El complejo DMC-ClO<sub>4</sub> presenta pico adicionales en  $2\theta = 15,7^\circ, 20,1^\circ, 25,7^\circ, 26,7^\circ, 28,6^\circ, 31,1^\circ, 31,8^\circ, 32,0^\circ, 42,8^\circ$  y  $43,4^\circ$ . Estos picos coinciden con los correspondientes a la fase triclinica del grupo espacial P1 propuesta por Zachariasen (1929) para el KClO<sub>3</sub>. Estos resultados indican que el anión ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> podría haberse reducido durante la síntesis y reaccionado con los cationes K<sup>+</sup> libres en disolución formando la fase KClO<sub>3</sub> como impureza.



**Figura 4.2.-** Representación de la estructura cristalina triclinica P-1 propuesta por Almora-Barrios y cols., 2015

En el caso del catalizador DMC-Ac, se encuentra una fase cristalina adicional propuesta recientemente por Márquez y cols. (2019). Se trata de una fase monoclinica de grupo espacial P2<sub>1</sub>/m. Esta fase está compuesta por láminas DMC cargadas positivamente unidas unas a otras mediante el anión acetato (ver Figura 4.3). Analizando el difractograma en profundidad, se puede observar una pequeña contribución de la fase cúbica previamente descrita (ver Figura A.I), por lo que el catalizador está compuesto por una combinación de ambas fases. La muestra presenta también cierto ensanchamiento de los picos relacionado con una disminución en el grado de cristalinidad y por lo tanto con un aumento en su actividad.

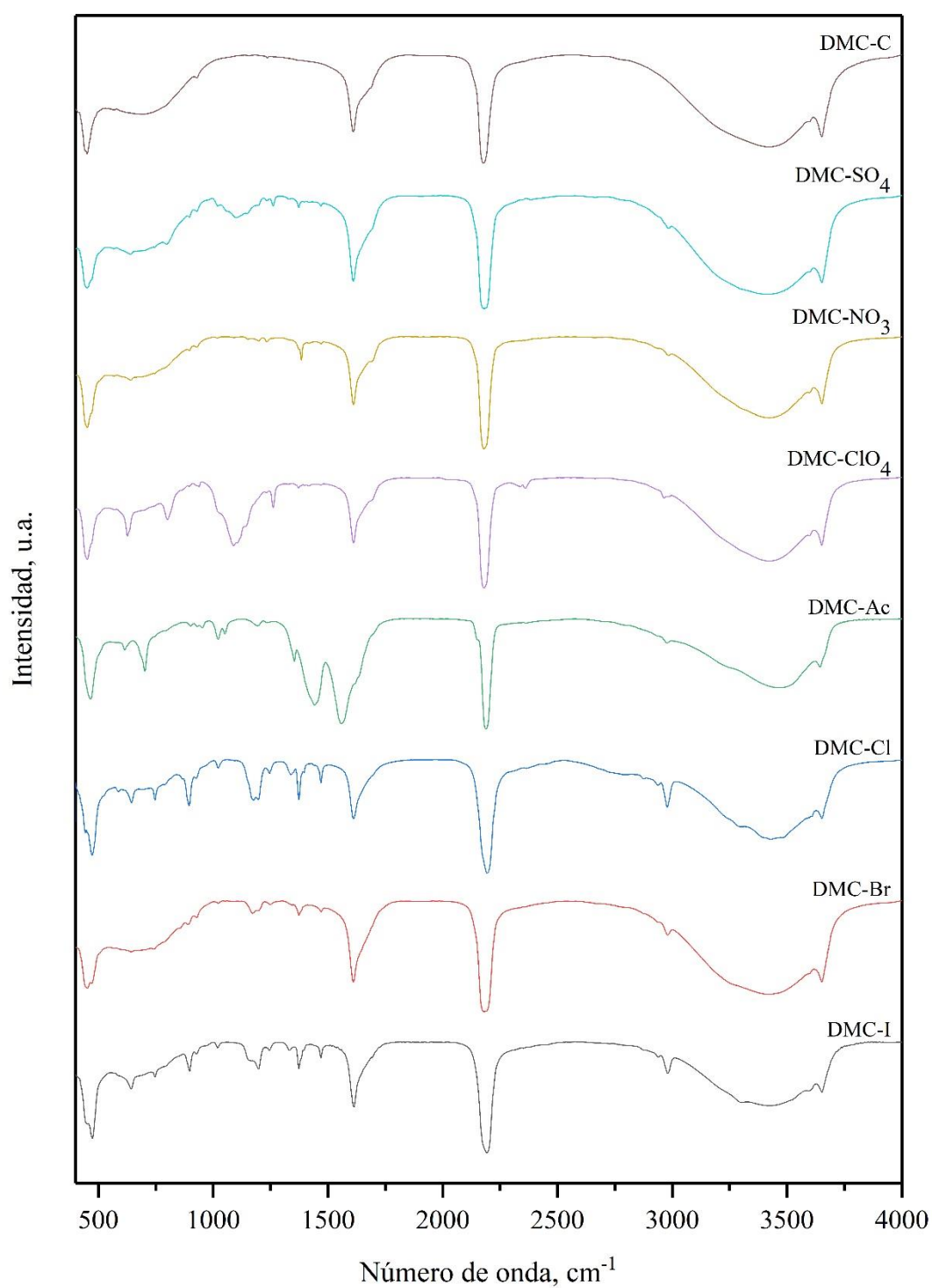


**Figura 4.3.-** Estructura cristalina del complejo DMC-Ac (Márquez y cols., 2019). Las esferas rojas, gris claro y marrón representan átomos de O, N y C, respectivamente. Los tetraedros de Zn vienen representados en color azul, mientras que los octaedros de Co en gris oscuro

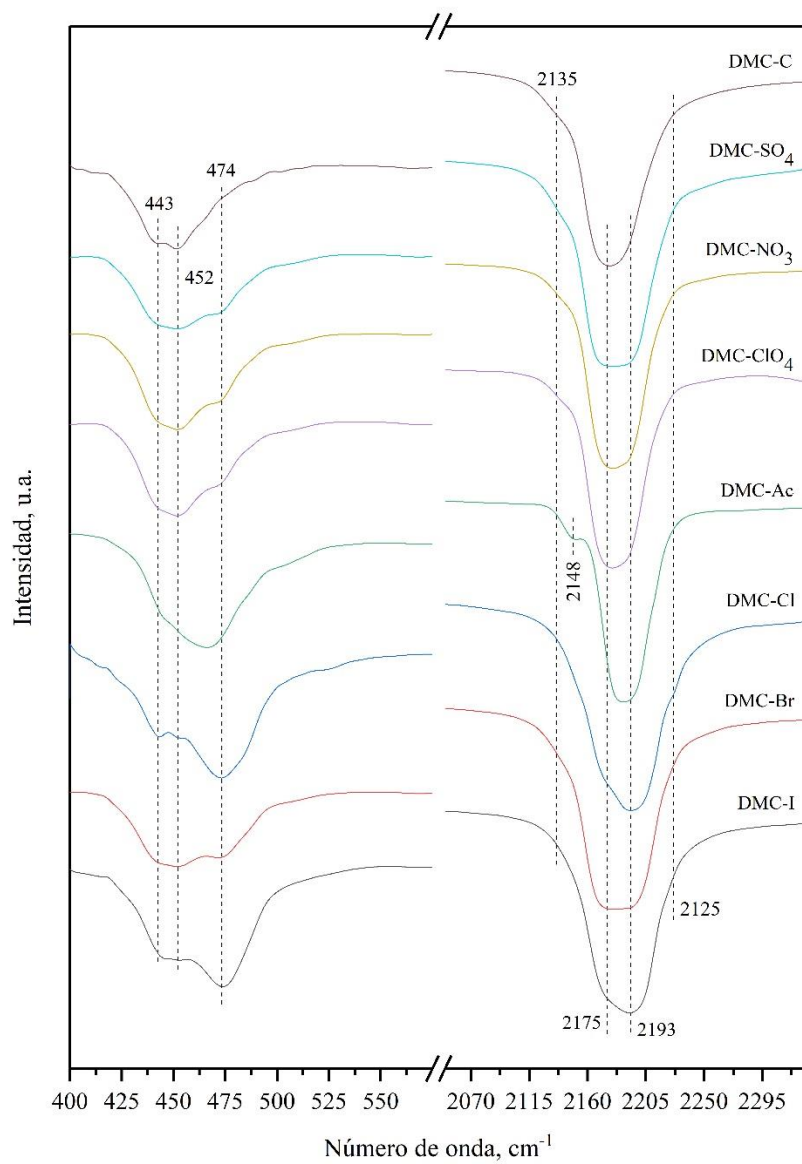
Por último, cabe mencionar que los catalizadores DMC-Cl, DMC-Br y DMC-I presentan una pequeña panza centrada en un valor de  $2\theta$  en torno a  $18,6^\circ$ . Es especialmente notable esa panza en el caso del catalizador de DMC-Cl. Esa panza se relaciona con un amorfo volátil que, en estudios previos llevados a cabo en el laboratorio, se ha podido observar que desaparece a temperaturas en torno a  $90^\circ\text{C}$ . Por lo tanto, no intervendría en la reacción de copolimerización.

La técnica FTIR es una herramienta de gran utilidad para la identificación del entorno de coordinación de los grupos de cianuro en los complejos DMC. En la Figura 4.4 se muestran los espectros IR de los catalizadores sintetizados.

La Figura 4.5 muestra en detalle los picos correspondientes a las bandas  $\nu(\text{Co-C})$  y  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ . El complejo DMC-C es un compuesto cúbico perfecto (como demuestra la DRX) que se ha añadido con la intención de compararlo con los otros DMC. Este compuesto presenta la banda  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$  en  $2175\text{ cm}^{-1}$ . Esta frecuencia se corresponde con la fase cúbica en la que tanto los átomos de zinc como de cobalto presentan una geometría octaédrica. El resto de compuestos presentan una segunda banda en  $2193\text{ cm}^{-1}$ , la cual puede relacionarse con la fase triclínica observada en DRX. En la fase triclínica, el átomo de Zn es más electronegativo por estar tetracoordinado, lo que implica una mayor donación de electrones desde el grupo  $\text{CN}^-$  (Li y Xue, 2006). En la parte izquierda de la Figura 4.5, se observa la banda  $\nu(\text{Co-C})$ . Se ve cómo el catalizador cúbico muestra dos bandas, una en  $443\text{ cm}^{-1}$  y otra en  $452\text{ cm}^{-1}$ . En cambio, los catalizadores sintetizados muestran una banda en  $474\text{ cm}^{-1}$  que, de nuevo, se puede asignar a la fase triclínica. Por otra parte, las bandas en  $2135\text{ cm}^{-1}$  y  $2125\text{ cm}^{-1}$  que aparecen en los catalizadores DMC con pequeña intensidad se relacionan con grupos  $\text{CN}^-$  superficiales (Sebastian y Srinivas, 2014). Por último, cabe recalcar que el complejo de DMC-Ac es ligeramente diferente a todos los demás porque su estructura es diferente a todas las demás. Adicionalmente, los picos en  $1650\text{ cm}^{-1}$  (flexión OH) y alrededor de  $3500\text{ cm}^{-1}$  (tensión OH) indican la presencia de  $\text{H}_2\text{O}$  en la estructura de los catalizadores, y los picos que aparecen en torno a  $1150\text{ cm}^{-1}$  (tensión C-C-O),  $1300\text{ cm}^{-1}$  (flexión OH) y  $2900\text{ cm}^{-1}$  (tensión  $\text{CH}_3$ ) confirman la presencia de *tert*-butanol en la estructura (Silverstein y cols., 2005).

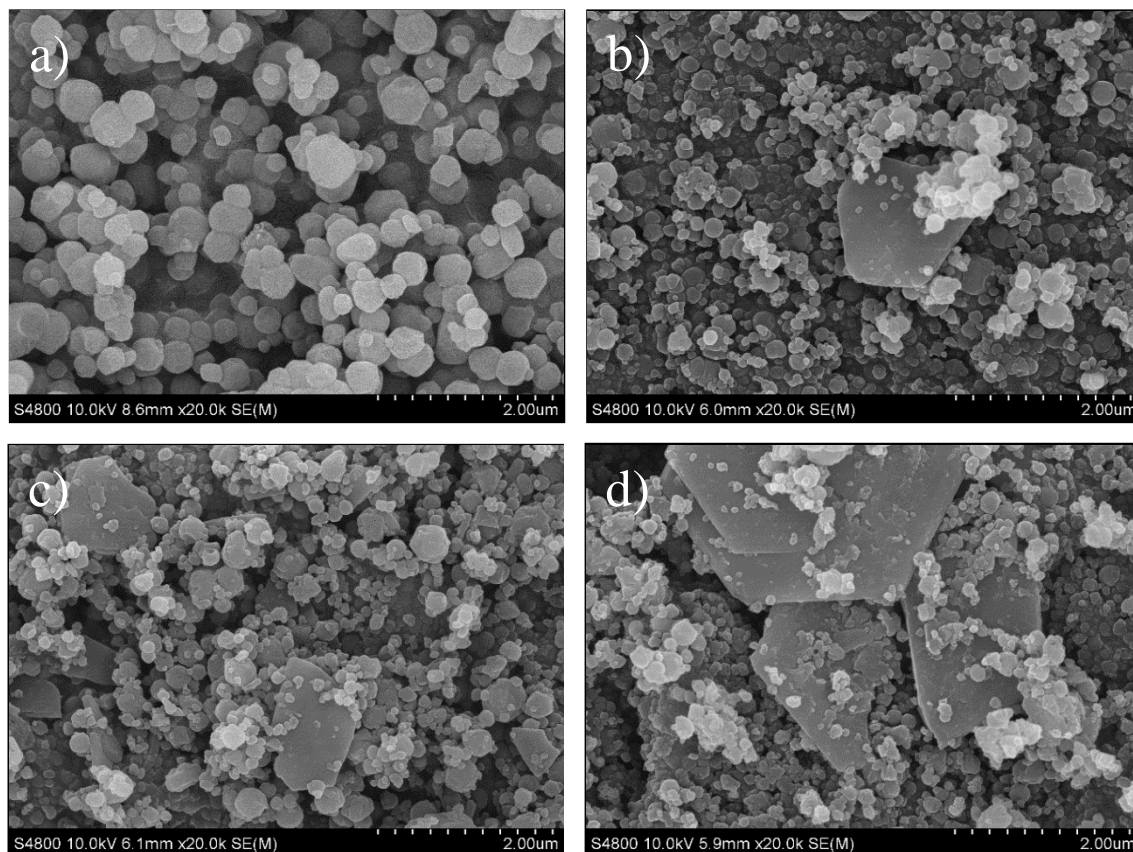


**Figura 4.4.- Espectros IR de los DMC sintetizados**



**Figura 4.5.- Espectros IR ampliados de los DMC sintetizados**

En la Figura 4.6 se muestran las fotografías SEM de los compuestos DMC-C, DMC-SO<sub>4</sub>, DMC-NO<sub>3</sub> y DMC-ClO<sub>4</sub>, en las cuales se puede apreciar su estructura. Se observa una clara transición desde una fase cúbica (DMC-C) hasta una mezcla de dos fases, una cúbica y la otra triclínica (DMC-SO<sub>4</sub>, DMC-NO<sub>3</sub>, DMC-ClO<sub>4</sub>). El complejo DMC-C muestra octaedros truncados propios de la fase cúbica. En las imágenes correspondientes a los catalizadores DMC-SO<sub>4</sub>, DMC-NO<sub>3</sub>, DMC-ClO<sub>4</sub>, se observan estos octaedros junto con láminas de gran tamaño claramente definidas pertenecientes a la fase triclínica.

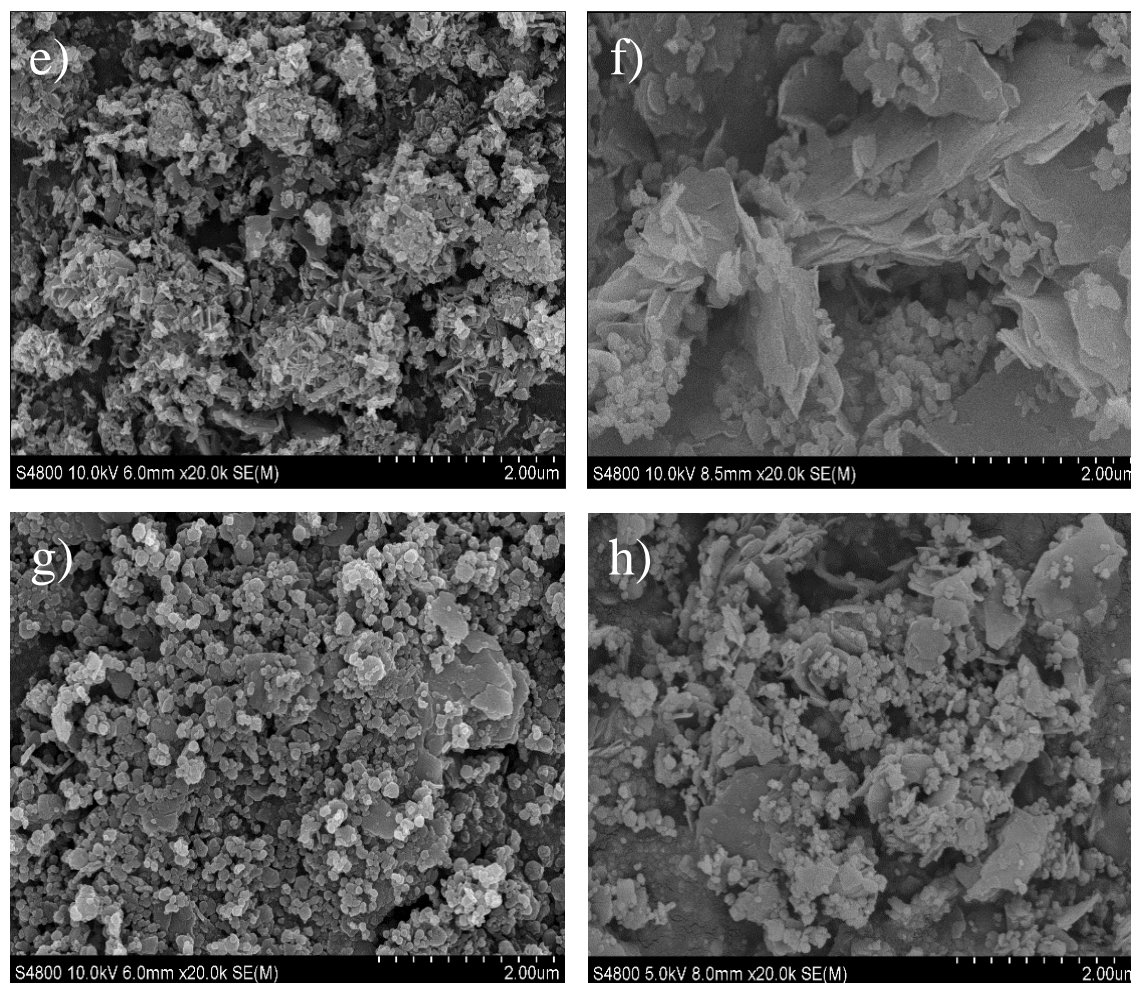


**Figura 4.6.-** Imágenes SEM de los catalizadores: a) DMC-C, b) DMC-SO<sub>4</sub>, c) DMC-NO<sub>3</sub> y d) DMC-ClO<sub>4</sub>

La Figura 4.7 muestra las fotografías SEM de los catalizadores DMC-Ac, DMC-Cl, DMC-Br y DMC-I. Se puede observar cómo en las imágenes correspondientes a los catalizadores DMC-Cl, DMC-Br y DMC-I se observan láminas, pero éstas no siguen un orden estructural claro, siendo esto claramente visible en el DMC-Cl. Aun así, en todos ellos se observa la combinación de fases mencionada anteriormente.

En el caso del complejo DMC-Ac, se pueden observar láminas de muy pequeño tamaño correspondientes a la fase monoclinica de este catalizador. También se distinguen pequeñas partículas tridimensionales correspondientes a la fase cúbica, cuya presencia en este catalizador se ha constatado mediante DRX.

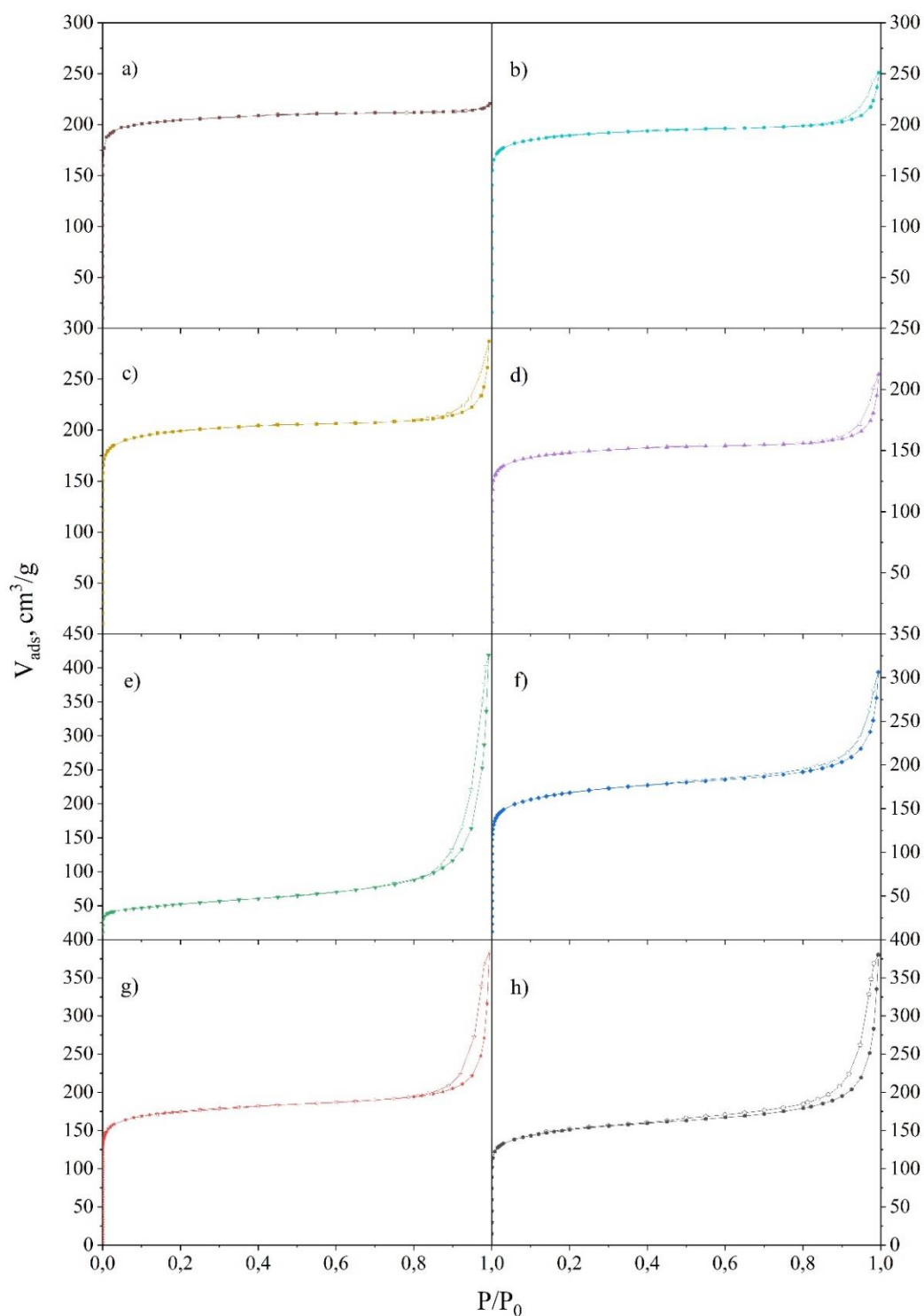
En general, todos los catalizadores presentan una gran heterogeneidad tanto en tamaño como en la forma de las partículas, confirmando la coexistencia de distintas fases que se había concluido en los métodos de caracterización anteriores.



**Figura 4.7.-** Imágenes SEM de los catalizadores: e) DMC-Ac, f) DMC-Cl, g) DMC-Br y h) DMC-I

Las propiedades texturales de los catalizadores se han caracterizado mediante fisisorción de  $N_2$  a 77 K. Las isothermas de adsorción-desorción de los catalizadores se adjuntan en la Figura 4.8. El complejo DMC-C muestra una isoterma de adsorción-desorción característica de un material microporoso, como la que cabría esperar para un complejo cúbico puro de zinc y cobalto. Exceptuando el complejo DMC-Ac, el resto de catalizadores muestra unas isothermas similares, con un pequeño ciclo de histéresis y una mayor contribución de la superficie externa no microporosa (observable en el incremento de la pendiente de la meseta a presiones relativas medias). El ciclo de histéresis, aunque no se aprecie, cierra en torno a un valor de  $P/P_0 = 0,45$ . Por tanto, este ciclo se corresponde con un ciclo H4 según la clasificación de la IUPAC (Thommes y cols., 2015). Este ciclo de histéresis se manifiesta en sólidos con poros estrechos en forma de hendidura (Sing y cols., 1985). La aparición de este ciclo de histéresis se puede relacionar con la aparición de la fase triclinica P1 identificada mediante DRX. De hecho, este ciclo de histéresis presenta mayor intensidad en los catalizadores DMC-Cl y DMC-I, que son aquéllos que presentan una mayor contribución de la fase triclinica según los resultados obtenidos en DRX. Análogamente, la pendiente de la meseta de adsorción es más pronunciada en estos dos catalizadores, síntoma de que la contribución de la superficie externa aumenta.





**Figura 4.8.-** *Isotermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> (77 K) de los catalizadores: a) DMC-C, b) DMC-SO<sub>4</sub>, c) DMC-NO<sub>3</sub>, d) DMC-ClO<sub>4</sub>, e) DMC-Ac, f) DMC-Cl, g) DMC-Br y h) DMC-I*

En el caso del complejo DMC-Ac, la contribución de los microporos es menor y el ciclo de histéresis se corresponde con un ciclo H3 que no exhibe ninguna limitación en la adsorción a elevados valores de  $P/P_0$ . Según Sing y cols. (1985) este tipo de isoterma se manifiesta con agregados de partículas laminares que dan lugar a poros con forma de hendidura.

El área superficial y la contribución de la superficie no microporosa se ha calculado empleando el procedimiento descrito por Rouquerol y cols. (2007). Los resultados se adjuntan en la Tabla 4.3. Como se observa, la contribución de los microporos al área específica disminuye en todos los catalizadores con respecto al complejo DMC-C, especialmente en los catalizadores DMC-Cl y DMC-I. La contribución de los microporos en el complejo DMC-Ac es muy baja, el resto se debe a la superficie externa, potenciada por la forma laminar de la estructura de este complejo. Hay que tener en cuenta que la reacción de polimerización sucederá en la superficie externa de los catalizadores. Por tanto, una mayor contribución de la superficie externa se traduce en una mayor actividad de los complejos DMC.

**Tabla 4.3.- SBET y superficie no microporosa de los DMC sintetizados**

Cat.	S <sub>BET</sub> , m <sup>2</sup> /g	S <sub>externa</sub> , m <sup>2</sup> /g	Área específica aportada por los microporos, %
DMC-C	823	5	99,38
DMC-SO <sub>4</sub>	747	19	97,46
DMC-NO <sub>3</sub>	781	22	97,16
DMC-ClO <sub>4</sub>	579	17	97,12
DMC-Ac	184	85	53,64
DMC-Cl	632	50	92,15
DMC-Br	668	38	94,26
DMC-I	565	63	88,85

El volumen de los microporos se ha calculado empleando tres métodos distintos (ver Tabla 4.4). La capacidad de saturación se ha tomado para un valor de  $P/P_0 = 0,95$ . El procedimiento de Rouquerol subestima el volumen de los microporos en comparación con los métodos de Dubinin-Astakhov (D-A) y t-plot.

**Tabla 4.4.- Capacidad de adsorción de N<sub>2</sub> de los complejos DMC sintetizados**

Cat.	Capacidad de saturación, cm <sup>3</sup> /g	V <sub>micro</sub> , cm <sup>3</sup> /g			Contribución microporos % <sup>d</sup>
		Rouquerol <sup>a</sup>	DA-plot <sup>b</sup>	t-plot <sup>c</sup>	
DMC-C	0,33	0,29	0,33	0,32	97,37
DMC-SO <sub>4</sub>	0,32	0,26	0,29	0,29	89,44
DMC-NO <sub>3</sub>	0,34	0,27	0,30	0,30	87,96
DMC-ClO <sub>4</sub>	0,26	0,20	0,23	0,23	88,01
DMC-Ac	0,25	0,04	0,08	0,05	17,97
DMC-Cl	0,34	0,21	0,28	0,25	72,81
DMC-Br	0,34	0,22	0,29	0,26	76,15
DMC-I	0,34	0,18	0,25	0,21	62,37

a: Rouquerol y cols., 2007. b: Dubinin, 1975. c: De Boer y cols., 1996. d: A partir de los valores de t-plot.

La superficie específica se ha obtenido también a partir del método de D-A (Dubinin, 1975), que es un método que ha sido ampliamente utilizado en la caracterización de cianometalatos. Los cálculos se muestran en la Tabla 4.5.



**Tabla 4.5.- Valores numéricos del método D-A aplicado a los catalizadores**

<b>Cat.</b>	<b>S<sub>D-A</sub>, m<sup>2</sup>/g</b>	<b>E<sub>0</sub>, kJ/mol</b>	<b>V<sub>p</sub>, cm<sup>3</sup>/g</b>	<b>n</b>	<b>n<sub>p</sub>, cm<sup>3</sup>/g STP</b>
DMC-C	924,32	52,54	0,33	1,17	212,36
DMC-SO <sub>4</sub>	812,37	30,74	0,29	1,94	186,64
DMC-NO <sub>3</sub>	853,65	30,72	0,30	1,88	196,12
DMC-ClO <sub>4</sub>	647,76	29,15	0,23	1,75	148,82
DMC-Ac	225,86	19,03	0,08	1,15	51,89
DMC-Cl	774,33	36,45	0,28	1,17	177,90
DMC-Br	806,48	32,14	0,29	1,18	185,29
DMC-I	693,26	29,67	0,25	1,17	159,28

El área específica calculada (S<sub>D-A</sub>) se corresponde con el área que resultaría si la cantidad de adsorción requerida para llenar los microporos se extendiera como una monocapa de moléculas compactas. Como se observa, tanto el área específica como el volumen de los microporos es sustancialmente superior a los valores obtenidos a partir del método de Rouquerol.

## 4.2 CARACTERIZACIÓN DE LOS POLÍMEROS

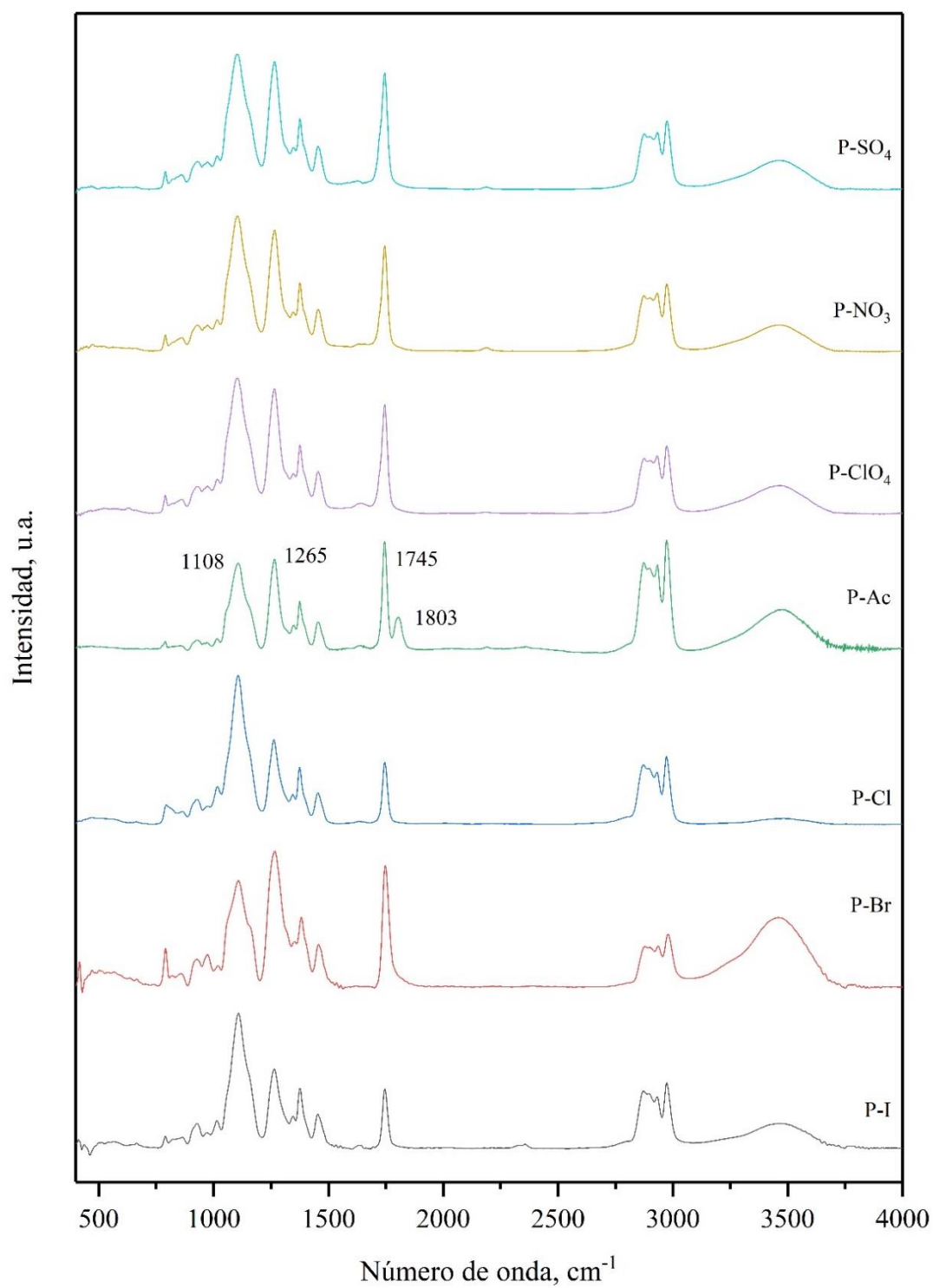
La estructura de los polímeros obtenidos se ha caracterizado mediante FTIR. En la Figura 4.9 se muestran los espectros vibracionales obtenidos de todas las muestras de polímeros, de tal manera que se pueden asignar claramente algunos de los picos observados a diferentes grupos funcionales y tipos de enlace. Los polímeros se han denominado P-X<sup>-</sup>, siendo X<sup>-</sup> el anión característico de la sal precursora de zinc. El catalizador DMC-C ha demostrado no ser activo para la reacción de copolimerización, por lo que no hay polímero resultante.

Los picos en 1108 cm<sup>-1</sup> y 1265 cm<sup>-1</sup> se corresponden con la banda  $\nu$ (C-O) de los segmentos éter y carbonato, respectivamente. Los picos centrados en 1745 cm<sup>-1</sup> y 1803 cm<sup>-1</sup> se deben a la banda  $\nu$ (C=O) del segmento carbonato y del subproducto cíclico formado en la reacción de copolimerización. Los picos en torno a 3000 cm<sup>-1</sup> se deben la flexión de los grupos alquilo del polímero (-CH<sub>3</sub>) y la banda ancha en torno a 3500 cm<sup>-1</sup> se asigna a los grupos terminales hidroxilo (-OH).

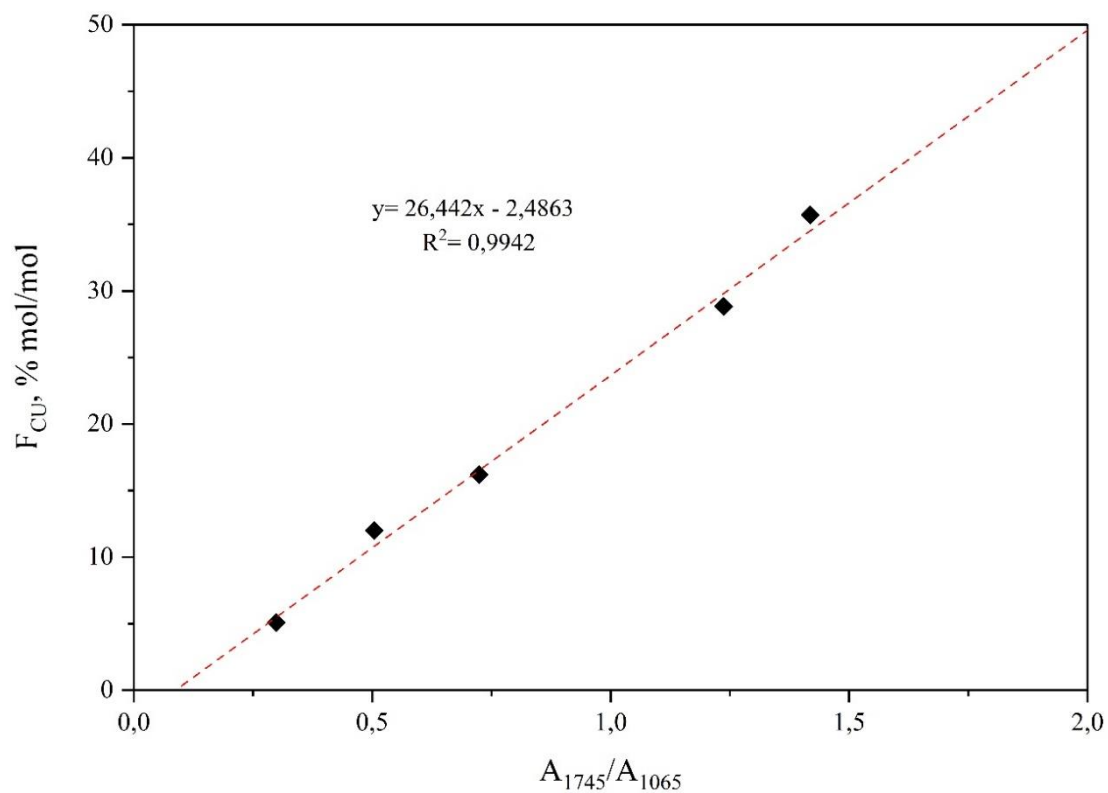
Los espectros FTIR obtenidos permiten confirmar que todos los polímeros obtenidos son polietercarbonatos. El contenido en unidades carbonato se ha podido estimar a partir de la relación entre la banda 1108 cm<sup>-1</sup>, banda exclusiva de los segmentos éter, y 1745 cm<sup>-1</sup>, banda exclusiva de los segmentos carbonato. Para ello, se ha construido una curva de calibración (ver Figura 4.10) representando la relación entre la intensidad de las bandas mencionadas (A<sub>1745</sub>/A<sub>1108</sub>) frente al contenido molar en unidades carbonato (F<sub>CU</sub>) obtenido mediante resonancia magnética nuclear de protón (<sup>1</sup>H-RMN). Para la construcción de la curva de calibración, se han empleado cinco polímeros sintetizados con anterioridad en el laboratorio.

Para la cuantificación del contenido en el subproducto cíclico, se ha empleado un método similar. En esta ocasión, siguiendo el procedimiento propuesto por Taherimehr y Pescarmona (2014), se ha tomado la relación entre el pico que se manifiesta en 1803 cm<sup>-1</sup>, exclusivo del subproducto cíclico, y el pico a 1745 cm<sup>-1</sup>, correspondiente a la flexión del enlace C=O en los segmentos carbonato de los polímeros, para construir la curva de calibración. Ésta se ha representado frente al contenido másico del subproducto carbonato de propileno (CP)

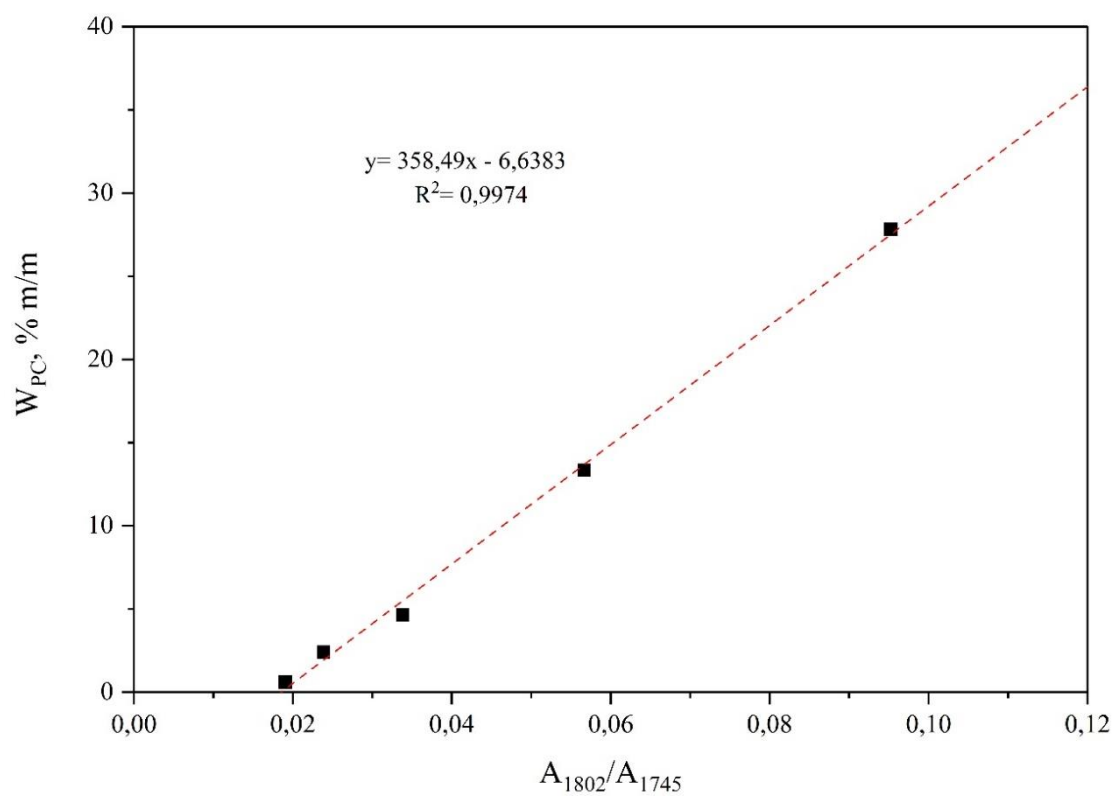
obtenido a partir de  $^1\text{H-NMR}$  para los cinco polímeros empleados anteriormente (ver Figura 4.11).



**Figura 4.9.- Espectros IR de los polímeros obtenidos en la copolimerización**



**Figura 4.10.-** Curva de calibración para el cálculo del contenido molar en unidades carbonato ( $F_{CU}$ ) de los polímeros



**Figura 4.11.-** Curva de calibración para el cálculo del contenido másico en subproducto CP ( $W_{PC}$ ).

Dado que existe un solapamiento entre los picos en  $1745\text{ cm}^{-1}$  y  $1803\text{ cm}^{-1}$ , para determinar la intensidad correspondiente a cada uno de ellos ha sido necesario llevar a cabo una deconvolución de los picos. Los resultados de la deconvolución se adjuntan en el Anexo III. La intensidad de los picos considerados en los cálculos se adjunta en la Tabla 4.6.

**Tabla 4.6.- Intensidades de los picos  $1745\text{ cm}^{-1}$  y  $1803\text{ cm}^{-1}$  de los distintos DMCs**

Cat.	A <sub>1108</sub>	A <sub>1745</sub>	A <sub>1803</sub>
DMC-C	-	-	-
DMC-SO <sub>4</sub>	0,759	0,600	0,006
DMC-NO <sub>3</sub>	0,628	0,434	0,008
DMC-ClO <sub>4</sub>	0,688	0,521	0,014
DMC-Ac	0,971	1,176	0,108
DMC-Cl	0,765	0,314	0,008
DMC-Br	0,204	0,218	0,008
DMC-I	0,404	0,169	0,006

#### 4.3 REACCIÓN DE COPOLIMERIZACIÓN ENTRE CO<sub>2</sub> Y OP.

Los resultados obtenidos en la reacción de copolimerización entre CO<sub>2</sub> y OP se adjuntan en la Tabla 4.7. El complejo DMC-C tan solo generó trazas de producto, lo que demuestra que la fase cúbica tiene una actividad casi nula. Los catalizadores DMC-SO<sub>4</sub>, DMC-ClO<sub>4</sub> y DMC-NO<sub>3</sub>, que son mayoritariamente cúbicos aunque contienen un bajo porcentaje de fase triclinica, presentan prácticamente los mismos resultados que el DMC-C; en cambio, en cuanto a incorporación de CO<sub>2</sub>, muestran resultados bastante elevados. El complejo DMC-Ac tiene una actividad superior a la de otros catalizadores heterogéneos pero muy inferior a la de los demás catalizadores DMC y además genera una gran cantidad de subproducto. Los mejores resultados en cuanto a actividad se han obtenido con los DMC de Br, Cl y I. Como se observa en la Tabla 4.7, el haluro ha tenido un gran impacto en la cantidad de CO<sub>2</sub> fijado, en el peso molecular de los polímeros y en el tiempo de inducción.

**Tabla 4.7.- Resultados cuantitativos de los DMC en la reacción de copolimerización**

Cat.	t <sub>ind</sub> <sup>*</sup> , min	TON <sup>a</sup> , g/g cat.	F <sub>CU</sub> <sup>b</sup> , % mol/mol	W <sub>PC</sub> <sup>c</sup> , % m/m	S <sub>OP</sub> <sup>d</sup> , %	S <sub>CO2</sub> <sup>e</sup> , %	M <sub>n</sub> , g/mol	PDI
DMC-C	> 480	Trazas	-	-	-	-	-	-
DMC-SO <sub>4</sub>	> 480	15,2	18,24	-	100	100	2363	2,16
DMC-NO <sub>3</sub>	> 480	28,3	15,62	0,06	99,96	99,63	39985	1,06
DMC-ClO <sub>4</sub>	> 480	30,6	18,51	3,00	98,18	86,05	35454	1,09
DMC-Ac	> 480	116,8	29,12	26,23	85,42	52,61	53688	1,01
DMC-Cl	50	10287,3	8,69	2,03	99,25	87,19	22972	1,35
DMC-Br	218	3915,6	25,4	6,1	96,3	80,7	47636	1,06
DMC-I	206	10455,4	8,5	5,2	97,0	62,0	36857	1,09

\*> 480 indica que no se observa cambio de tendencia de velocidad.

a: TON= g producto/g cat.

b: F<sub>CU</sub>= Porcentaje en moles de unidades carbonato (UC) en el polímero. Obtenido a partir de FTIR.

c: W<sub>PC</sub>= Porcentaje másico de carbonato de propileno (CP) en el producto. Obtenido a partir de FTIR.

d: S<sub>OP</sub>= Selectividad del OP hacia el polímero en detrimento del subproducto cíclico CP.

e: S<sub>CO2</sub>= Selectividad del CO<sub>2</sub> hacia el polímero en detrimento del subproducto cíclico CP.

El tiempo de inducción ha seguido la tendencia  $\text{Cl} < \text{Br} < \text{I}$ . Es decir, ha variado con la electronegatividad del haluro. Esto podría indicar que la etapa que controla el tiempo de inducción puede ser la apertura del anillo de epóxido, ya que, como proponen muchos autores, la apertura del anillo en las etapas iniciales se debe a un ataque nucleofílico por parte del haluro coordinado al metal de zinc y cuanto menor es la electronegatividad de este haluro más difícil se hace esta apertura. En cambio, la actividad no sigue este patrón, sino que sigue el orden:  $\text{Cl} > \text{I} > \text{Br}$ . Este comportamiento era de esperar ya que, según las pruebas de caracterización, son los DMC con mayor incorporación de *terc*-butanol y menor grado de cristalinidad.

La selectividad de los catalizadores a partir de haluros de zinc sigue el patrón  $\text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$ . Esto podría deberse a que el yodo es mejor grupo saliente que el bromo y éste, a su vez, mejor grupo saliente que el cloro. La habilidad de los haluros para actuar como grupo saliente está vinculada a la generación de subproducto cíclico durante los primeros momentos del crecimiento de cadena, es decir, las especies que son mejores grupos salientes favorecen la formación de subproductos, lo que resulta en una menor selectividad, mientras que los malos grupos salientes favorecen el crecimiento de cadena, presentando mayor selectividad.

## 5. CONCLUSIONES

Este proyecto se ha centrado en el estudio del efecto de la naturaleza del precursor de zinc sobre el rendimiento catalítico de los complejos Zn-Co DMC en la reacción de copolimerización entre OP y CO<sub>2</sub>. Para ello, se han sintetizado ocho catalizadores Zn-Co DMC distintos, variando las sales de zinc empleadas. El rendimiento catalítico se ha analizado llevando a cabo dicha reacción de copolimerización.

Las conclusiones obtenidas se han estructurado en relación a los subobjetivos planteados en el Apartado 2 de la memoria.

En relación con el primer subobjetivo, de evaluar la influencia de los precursores de Zn<sup>2+</sup> en las propiedades físico químicas de los catalizadores, se ha demostrado cómo la naturaleza del precursor de Zn<sup>2+</sup> tiene una influencia directa en las propiedades físicas y químicas del complejo DMC, afectando tanto a la estructura cristalina como a sus propiedades texturales. Mediante los métodos de caracterización, se ha observado cómo los compuestos preparados con haluros de zinc presentan una mayor incorporación de *terc*-butanol en su estructura, ya que se observa con claridad cómo las láminas de la fase triclinica no tienen un orden estructural claro, lo que produce un bajo grado de cristalinidad.

Por otra parte, los catalizadores (DMC-SO<sub>4</sub>, DMC-NO<sub>3</sub>, DMC-ClO<sub>4</sub>) han presentado muy baja incorporación de *terc*-butanol, y su estructura ha resultado ser una combinación de una fase predominante cúbica y otra triclinica. En cambio, el DMC-Ac está formado por una fase cúbica y otra monoclinica, por lo que claramente el precursor de zinc influye en la estructura y propiedades físico químicas de los catalizadores. Por último, el DMC-C que fue sintetizado sin exceso de sal ni *terc*-butanol presenta una estructura claramente cúbica, que corrobora que el uso de agente complejante y exceso de sal repercute en la estructura y propiedades de los catalizadores DMC.

En relación con el segundo subobjetivo, de observar el rendimiento de estos catalizadores en la reacción de copolimerización entre OP y CO<sub>2</sub>, los resultados muestran que los catalizadores DMC-Cl, DMC-I y DMC-Br tienen una actividad varios órdenes de magnitud mayor que los demás, pero presentan una baja incorporación de CO<sub>2</sub>, excepto el DMC-Br que, aun teniendo la actividad más baja entre estos tres, presenta una gran incorporación de CO<sub>2</sub>. El DMC-C tiene actividad prácticamente nula, y los demás catalizadores presentan una actividad demasiado baja, destacando negativamente el DMC-Ac, que además de tener baja actividad genera mucho subproducto.

En relación con el último subobjetivo, que consiste en relacionar los dos anteriores, se ha observado que el DMC-C, compuesto exclusivamente por fase cúbica, no tiene prácticamente actividad, por lo que se puede concluir que la fase cúbica, como indican distintos autores, no presenta actividad catalítica en la reacción de copolimerización. Es por ello que los catalizadores de DMC-SO<sub>4</sub>, DMC-NO<sub>3</sub> y DMC-ClO<sub>4</sub> presentan también una actividad baja, ya que su estructura está principalmente formada por fase cúbica (además de triclinica, pero en pequeña proporción). Aún así, se puede observar cómo, a pesar de obtener una baja actividad, presentan una buena incorporación de CO<sub>2</sub>. El DMC-Ac, debido a la fase monoclinica, presenta una actividad e incorporación de CO<sub>2</sub> superior a los anteriores, pero resulta en una selectividad muy baja, ya que genera grandes cantidades de subproducto.

En cambio, se observa cómo la estructura amorfa de los catalizadores DMC-Cl, DMC-I y DMC-Br dotan a estos catalizadores de grandes actividades, siendo el DMC-Cl el más

prometedor entre todos ellos para su uso a escala industrial, como ya habían reportado varios autores, ya que el DMC-Br tiene una baja actividad en comparación con los otros haluros y el DMC-I tiene poca selectividad con el CO<sub>2</sub>.

## 6. NOMENCLATURA

### *Variables y constantes físicas*

A	Absorbancia
c	Concentración del adsorbente en el medio
C	Constante relacionada con el calor de adsorción y desorción de adsorbato
d	Distancia interplanar
E <sub>0</sub>	Energía característica de adsorción
F <sub>CU</sub>	Porcentaje molar de UC incorporadas en la estructura del PPC, (mol/mol)
n	Orden de reflexión
M <sub>n</sub>	Peso molecular promedio referido al número de moléculas
m <sub>res</sub>	Masa residual
M <sub>w</sub>	Peso molecular promedio referido al tamaño de las moléculas
P	Presión medida, Pa
P <sub>0</sub>	Presión de saturación del adsorbato, Pa
S <sub>BET</sub>	Superficie específica BET, m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>
S <sub>CO2</sub>	Selectividad respecto al CO <sub>2</sub>
S <sub>D-A</sub>	Área específica calculada
S <sub>externa</sub>	Superficie externa
S <sub>OP</sub>	Selectividad respecto al OP
t	Espesor estadístico de una capa absorbida en una superficie no porosa
t <sub>ind</sub>	Tiempo de inducción, min
V <sub>ads</sub>	Volumen de gas adsorbido
V <sub>m</sub>	Volumen de adsorbato requerido para formar una monocapa
V <sub>micro</sub>	Volumen de los microporos
W <sub>PC</sub>	Porcentaje másico de PC, % (m/m)



*Letras griegas*

$\ell$	Distancia atravesada por la radiación en el medio
$\varepsilon$	Coeficiente de atenuación molar
$\lambda$	Longitud de onda incidente, nm
$\theta$	Ángulo formado entre el rayo incidente y la muestra, °

*Abreviaturas y acrónimos*

AC	Agente complejante
AE	Análisis elemental
ATG	Análisis termogravimétrico
CAC	Captura y almacenamiento de CO <sub>2</sub>
CP	Carbonato de propileno
CUC	Captura y utilización de CO <sub>2</sub>
DMC	Complejos dimetálicos de cianuro
DRX	Difracción de rayos X
EM	Espectrometría de masas
FRX	Fluorescencia de rayos X
FTIR	Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier
GEI	Gas de efecto invernadero
GPC	Cromatografía de permeación de gel
<sup>1</sup> H-RMN	Resonancia magnética nuclear de protón
OP	Óxido de propileno
PBC	Polycarbonato de butileno
PCHC	Polycarbonato de ciclohexeno
PDI	Índice de polidispersidad
PPC	Polycarbonato de propileno
RMN	Resonancia magnética nuclear
SEM	Microscopía electrónica de barrido

t-btuOH	<i>terc</i> -butanol
TG	Termogravimetría
UC	Unidades carbonato

## 7. BIBLIOGRAFÍA

- Almora-Barrios, N., Pogodin, S., Bellarosa, L., García-Melchor, M., Revilla-López, G., García-Ratés, M., Vázquez-García, A. B., Hernández-Ariznavarreta, P., López, N., 2015. Structure, activity, and deactivation mechanisms in double metal cyanide catalysts for the production of polyols. *ChemCatChem*. 7, 928-935.
- Balmaseda, J., Reguera, E., Gómez, A., Roque, J., Vázquez, C., Autie, M., 2003, On the microporous nature of transition metal nitroprussides. *J. Phys. Chem. B*. 107, 11360-11389.
- Bishop, J.L., Quinn, R., Dyar, M.D., 2013. Spectral and Thermal Properties of Perchlorate Salts and Implications for Mars. *American Mineralogist*, 99, 1-23.
- Brunauer, S., Emmett, P. H., Teller, E., 1938. Adsorption of gases in multimolecular layers. *J. Am. Chem. Soc.*, 60, 309-319.
- Carrasco- Marín, F., López-Ramón, M.V., Moreno-Castilla, C., 1993. Applicability of the Dubinin-Radushkevich equation to CO<sub>2</sub> adsorption on activated carbons. *Langmuir*, 9, 2758-2760.
- Cartraud, P., Cointot, A., Renaud, A., 1981. Zeolitic properties of mixed hexacyanoferrate(II). K<sub>2</sub>Zn<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sub>2</sub>·xH<sub>2</sub>O. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1.*, 77, 1561-1567.
- Chen, S., Zhang, X., Lin, F., Qi, G., 2007. Preparation of double metal cyanide complexes from water-insoluble zinc compounds and their catalytic performance for copolymerization of epoxide and CO<sub>2</sub>. *React. Kinet. Catal. Lett.* 91, 69-75.
- Coates, G.W., Moore, D.R., 2004. Discrete metal-based catalysts for the copolymerization of CO<sub>2</sub> and epoxides: Discovery, reactivity, optimization, and mechanism. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 43, 6618-6639.
- Covestro, 2018. Cardyon®: A polyol that makes environmental sense <https://solutions.covestro.com/en/brands/cardyon>. Fecha de consulta: 14/08/2020.
- Darensbourg, D.J., Yeung, A.D., 2014. A concise review of computational studies of the carbon dioxide–epoxide copolymerization reactions. *Polym. Chem.* 5, 3949-3962.
- De Boer, J.H., Lippens, B.C., Linsen, B.G., Broekhoff, J.C.P., van den Heuvel, A., Osinga, Th.J., 1966. The *t*-curve of multimolecular N<sub>2</sub>-adsorption. *J. Colloid. Interf. Sci.*, 21, 405-414.
- Dharman, M.M., Ahn, J.Y., Lee, M.K., Shim, H.L., Kim, K.H., Kim, I., Park, D.W., 2008. Moderate route for the utilization of CO<sub>2</sub>-microwave induced copolymerization with cyclohexene oxide using highly efficient double metal cyanide complex catalysts based on Zn<sub>3</sub>[Co(CN)<sub>6</sub>]. *Green Chemistry*. 10, 678-68.
- Dilkes-Hoffman, L.S., Pratt, S., Lant, P.A., Laycock, B., 2018. The role of biodegradable plastic in solving plastic solid waste accumulation. Capítulo 19 en: Al-Salem, S.M. (Editor). *Plastics to Energy: Fuel, Chemicals, and Sustainability Implications*, Elsevier, Oxford.
- Dubinin, M.M., 1975. Physical adsorption of gases and vapors in micropores. En: Cadenheat, D.A. (Editor). *Progress in Surface Science and Membrane Science*. Academic Press: Nueva York.

Ellen MacArthur Foundation, 2016. The New Plastics Economy-Rethinking the Future of Plastics. <https://www.ellenmacarthurfoundation.org/publications/the-new-plastics-economy-rethinking-the-future-of-plastics> Fecha de consulta: 26/08/2020.

Emissions Database for Global Atmospheric Research. <https://edgar.jrc.ec.europa.eu/overview.php?> Fecha de consulta: 28/08/2020.

Empower Materials. <http://empowerAmaterials.com/products/qpac-pbc> Fecha de consulta: 15/08/2020.

Freund, H.J., Roberts, M.W., 1996. Surface chemistry of carbon dioxide. Surf. Sci. Rep. 25, 225-273

Geyer, R., Jambeck, J.R., Law, K.L., 2017. Production, use, and fate of all plastics ever made. Science Advances. 3, 25-29.

Global Carbon Project, 2017. <https://www.globalcarbonproject.org/> Fecha de consulta: 10/08/2020.

Goberna, C., Faraldos, M., 2011. Técnicas de Análisis y Caracterización de Materiales. 2ª ed. Madrid: CSIC.

Gürtler, C., Hofmann, J., Wolf, A., Grasser, S., 2013. Process for the preparation of polyether carbonate polyols. Patent No 0184432 A1. Washington DC: US Patent Office

Harkins, W.D., Jura, G., 1943. An absolute method for the determination of the area of a fine crystalline powder. J. Chem. Phys., 11, 430.

Hernández, J.R., Reguera, E., Lima, E., Balmaseda, J., García, R.M., Madeira, H.Y., 2007. J. Phys. Chem. Solids. 68, 1630-1642.

Huang, Y.J., Qi, G.R., Chen, L.S., 2003. Effects of morphology and composition on catalytic performance of double metal cyanide complex catalyst. Appl. Catal. A: Gen. 240, 263-271.

IPCC, 2007. "Climate Change 2007: Synthesis Report. Contribution of Working Groups I, II and III to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change". Ginebra: Intergovernmental Panel on Climate Change

IPCC, 2014. "Climate change 2014: Synthesis Report. Contribution of Working Groups I, II and III to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change". Ginebra: Intergovernmental Panel on Climate Change

IPCC, 2018. "Global Warming of 1.5°C. An IPCC Special Report on the Impacts of Global Warming of 1.5°C Above Pre-Industrial Levels and Related Global Greenhouse Gas Emission Pathways, in the Context of Strengthening the Global Response to the Threat of Climate Change, Sustainable Development, and Efforts to Eradicate Poverty". Ginebra: Intergovernmental Panel on Climate Change.

Jarvis, S.M., Samsatli, S., 2018. Technologies and infrastructures underpinning future CO<sub>2</sub> value chains: A comprehensive review and comparative analysis. Renew. Sust. Energ. Rev. 85, 46-68.

Kember, M.R., Buchard, A., Williams, C., 2011. Catalysts for CO<sub>2</sub>/epoxide copolymerisation. *Chem. Commun.* 47, 141-163.

Kim, I., Yi, M.J., Lee, K.J., Park, D.W., Kim, B.U., Ha, C.S., 2006. Aliphatic polycarbonate synthesis by copolymerization of carbon dioxide with epoxides over double metal cyanide catalysts prepared by using ZnX<sub>2</sub> (X = F, Cl, Br, I). *Catal. Today.* 111, 292-296.

Klaus, S., Lehenmeier, M.W., Anderson, C.E., Rieger, B., 2011. Recent advances in CO<sub>2</sub>/epoxide copolymerization-New strategies and cooperative mechanisms. *Coordination Chemistry Reviews.* 255, 1460-1479.

Kruper, W.J., Swart, D.J., 1985. Carbon dioxide oxirane copolymers prepared using double metal cyanide complexes. Patent No. 4500704. Washington DC: Oficina de Patentes y Marcas de Estados Unidos.

Kuyper, J., Lednor, P.W., Pogany, G.A., 1989. Process for the preparation of polycarbonates from epoxy compound and carbon dioxide. Patent No. 4826953. Washington DC: Oficina de Patentes y Marcas de Estados Unidos

Langanke, J., Wolf, A., Hofmann, J., Böhm, K., Subhani, M.A., Müller, T.E., Leitner, W., Gürtler, C., 2014. Carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) as sustainable feedstock for polyurethane production. *Green Chemistry.* 16, 1865-1870.

Leung, D.Y.C., Caramanna, G., Maroto-Valer, M.M., 2014. An overview of current status of carbon dioxide capture and storage technologies. *Renewable and Sustainable Energy Reviews.* 39, 426-443.

Lewis, D.L., Estes, E.D., Hodgson, D.J., 1975. The infrared spectra of coordinated perchlorates. *Journal of Crystal and Molecular Structure.* 5, 67-74.

Li, K., Xue, D., 2006. Estimation of electronegativity values of elements in different valence states. *J. Phys. Chem.*, 110, 11332-11337.

Lord, R., 2016. *Plastics and Sustainability: A valuation of environmental benefits, costs and opportunities for continuous improvement.* American Chemical Council. North America, Trucost Plc.

Luinstra, G.A., 2008. Poly(propylene carbonate), old copolymers of propylene oxide and carbon dioxide with new interests: catalysis and material properties. *Polym. Rev.* 48, 192-219.

Mansour, S.A.A., Hussein, G.A.M., Zaki, M.I., 1990. Decomposition of Cd(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O and creation of reactive solid surfaces - a spectrothermal investigation. *Reactivity of Solids.* 8, 197-208.

Marquez, C., Simonov, A., Wharmby, M. T., Van Goethem, C., Vankelecom, I., Bueken, B., Krajnc, A., Mali, G., De Vos, D., Baerdemaeker, T.D., 2019. Layered Zn<sub>2</sub>[Co(CN)<sub>6</sub>](CH<sub>3</sub>COO) double metal cyanide: a two-dimensional DMC phase with excellent catalytic performance. *Chem. Sci.*, 10, 4868-4875.

Muthuraj, R., Mekonnen, T., 2018. Recent progress in carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) as feedstock for sustainable materials development: Co-polymers and polymer blends. *Polymer.* 145, 348-373.

NOAA, National Oceanic and Atmospheric Administration, 2013. Trends in atmospheric carbon dioxide. <https://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/> Fecha de consulta: 28/08/2020.

Parvulescu, V.I., Kemnitz, E., 2016. New materials for catalytic applications. Amsterdam: Elsevier.

Paul, S., Zhu, Y.Q., Romain, C., Saini, P.K., Brooks, R., Williams C., 2015. Ring-opening copolymerization (ROCOP): synthesis and properties of polyesters and polycarbonates. *Chem. Commun.* 51, 6459-6479.

Philp, J.C., Bartsev, A., Ritchie, R.J., Baucher, M.A., Guy, K. 2013. Bioplastics science from a policy vantage point. *New Biotechnol.* 30, 635-646.

Porcelli, R.V., Farmer, J. J., Lapointe, R.E., 2015..Process for production of acrylates from epoxides. Patent No 9096510 B2. Washington DC: Oficina de Patentes y Marcas de Estados Unidos

Rodríguez-Hernández, J., Reguera, E., Lima, E., Balmaseda, J., Martínez-García, R., Yee-Madeira, H., 2007. An atypical coordination in hexacyanometallates: Structure and properties of hexagonal zinc phases. *J. Phys. Chem. Solids.* 68, 1630-1642.

Roque, J., Reguera, E., Balmaseda, J., Rodríguez-Hernández, J., Reguera, L., del Castillo, L.F., 2007. Porous hexacyanocobaltates(III): Role of the metal on the framework properties. *Microporous Mesoporous Mater.* 103, 57-71.

Rouquerol, J., Llewellyn, P., Rouquerol, F., 2007. Is the BET equation applicable to microporous adsorbents? *Stud. Surf. Sci. Catal.* 160, 49-56.

Sebastian, J., Srinivas, D., 2014. Effects of method of preparation on catalytic activity of Co-Zn double-metal cyanide catalysts for copolymerization of CO<sub>2</sub> and epoxide. *Appl. Catal., A*, 482, 300-308.

Sebastian, J., Srinivas, D., 2015. Factors influencing catalytic activity of Co-Zn double-metal cyanide complexes for alternating polymerization of epoxides and CO<sub>2</sub>. *Appl. Catal., A*, 506, 163-172.

Sebastian, J., Srinivas, D., 2017. "Double-metal cyanide catalyst design in CO<sub>2</sub>/epoxide copolymerization". Capítulo 13 en: Tang, C., Ryu, C.Y. (Editores). *Sustainable polymers from biomass*. Weinheim: Wiley-VCH

Shen, L., Haufe, J., Patel, M., 2009. Product overview and market projection of emerging bio-based plastics. Copernicus Institute for Sustainable Development and Innovation. Países Bajos: Utrecht University.

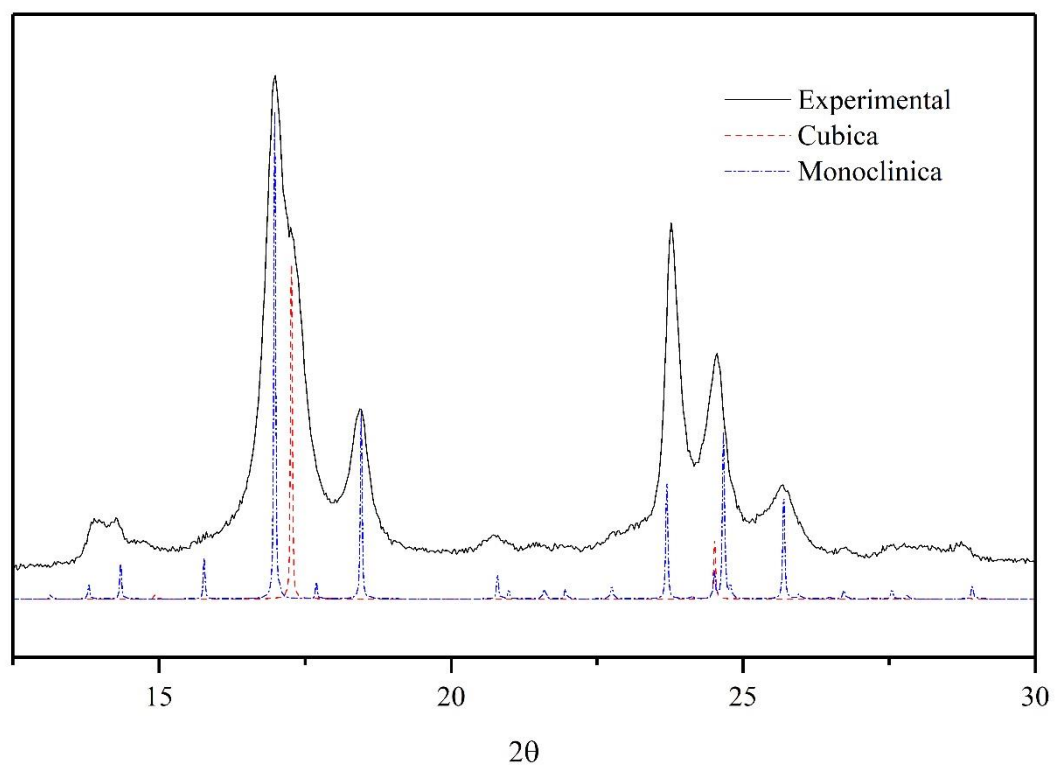
Sing, K.S.W., Everett, D.H., Haul, R.A.W., Moscou, L., Pierotti, R.A., Rouquerol, J., Siemieniewska, T., 1985. Reporting physisorption data for gas/solid systems with especial reference to the determination of surface area and porosity (Commission on colloid and surface chemistry including catalysis). *Pure Appl. Chem.*, 57, 603-619.

Sugimoto, H., Ohshima, H., Inoue, S., 2003. Alternating copolymerization of carbon dioxide and epoxide by manganese porphyrin: the first example of polycarbonate synthesis from 1-atm carbon dioxide. *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.* 41, 3549-3555.

- Tackett, J.E., 1989. FT-IR characterization of metal acetates in aqueous solution. *Appl. Spectrosc.* 43, 483-489.
- Taherimehr, M., Pescarmona, P.P., 2014. Green polycarbonates prepared by the copolymerization of CO<sub>2</sub> with epoxides. *J. Appl. Polym. Sci.* 131, 1-17.
- Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A.V., Olivier, J.P., Rodriguez-Reinoso, F., Rouquerol, J., Sing, K.S.W., 2015. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.*, 87, 1051-1069.
- Thompson, R.C., Moore, C.J., Vom Saal, F.S., Swan, S.H., 2009. Plastics, the environment and human health: current consensus and future trends. *Trans. R. Soc. Lond. B: Biol. Sci.* 364, 2153-2166.
- Trott, G., Saini, P.K., Williams, C.K., 2016. Catalysts for CO<sub>2</sub>/epoxide copolymerization. *Phil. Trans. R. Soc. A*, 374:20150085
- Von Der Assen, N., Bardow, A., 2014. Life cycle assessment of polyols for polyurethane production using CO<sub>2</sub> as feedstock: Insights from an industrial case study. *Green Chem.* 16, 3272-3280.
- Wang, J., Zhang, H., Miao, Y., Qiao, L., Wang, X., Wang, F., 2016. Waterborne polyurethanes from CO<sub>2</sub> based polyols with comprehensive hydrolysis/oxidation resistance. *Green Chem.* 18, 524-530.
- Williams, C.K., Hillmyer, M.A., 2008. Polymers from renewable resources: a perspective for a special issue of polymer reviews. *Polym. Rev.* 48, 1-10.
- Yang, Z.Z., He, L.N., Gao, J., Liu, A.H., Yu, B., 2012. Carbon dioxide utilization with C-N bond formation: carbon dioxide capture and subsequent conversion. *Energy Environ. Sci.* 5, 6602-6639.
- Zachariasen, W.H., 1929. The crystal structure of potassium chlorate. *Z. Kristallogr. Cryst. Mater.*, 71, 501-516.
- Zhang, X.H., Hua, Z.J., Chen, S., Liu, F., Sun, X.K., Qi, G.R., 2007. Role of zinc chloride and complexing agents in highly active double metal cyanide catalysts for ring-opening polymerization of propylene oxide. *Appl. Catal. A: Gen.* 325, 91-98.

## 8. ANEXOS

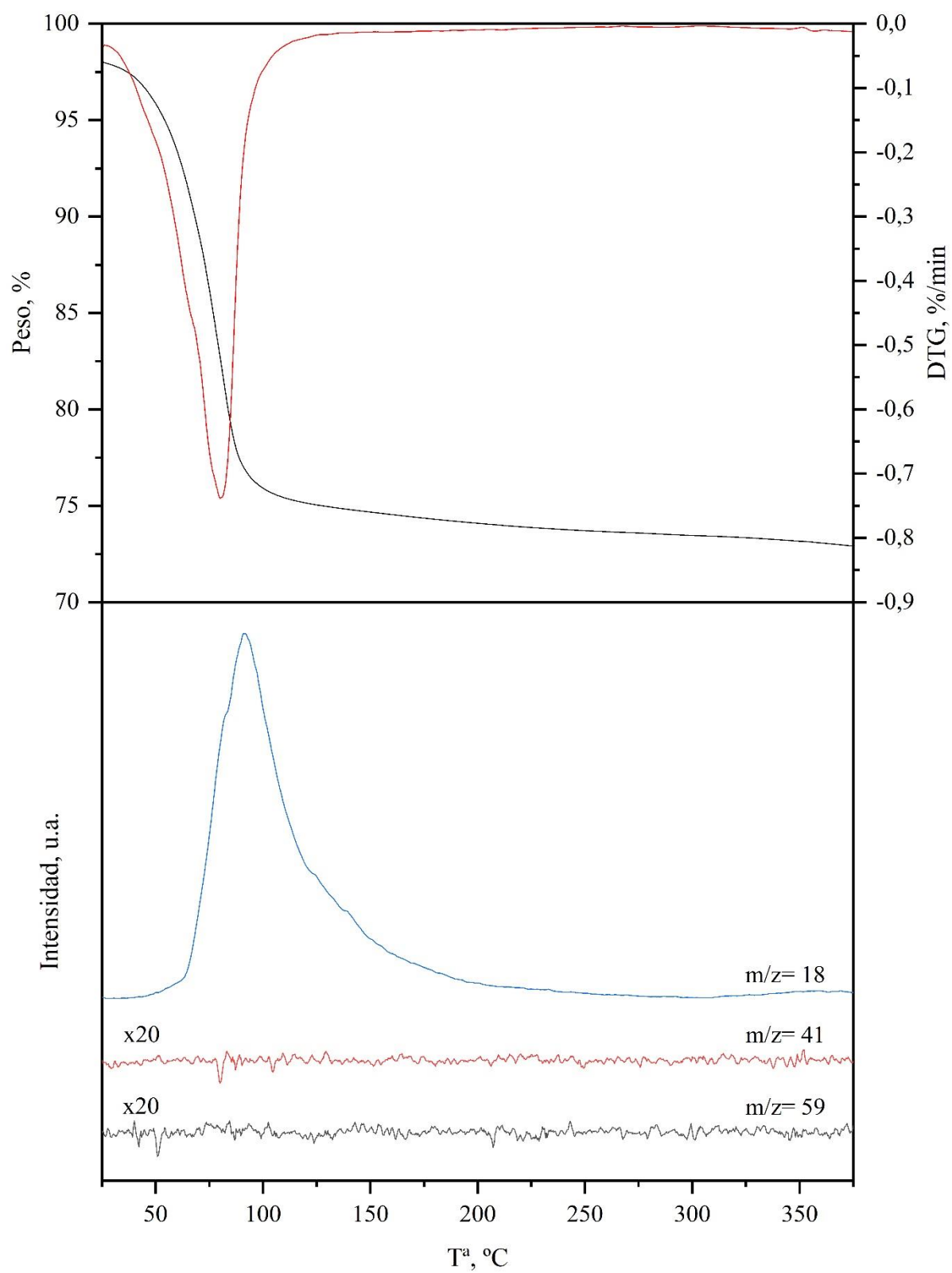
### 8.1 ANEXO I

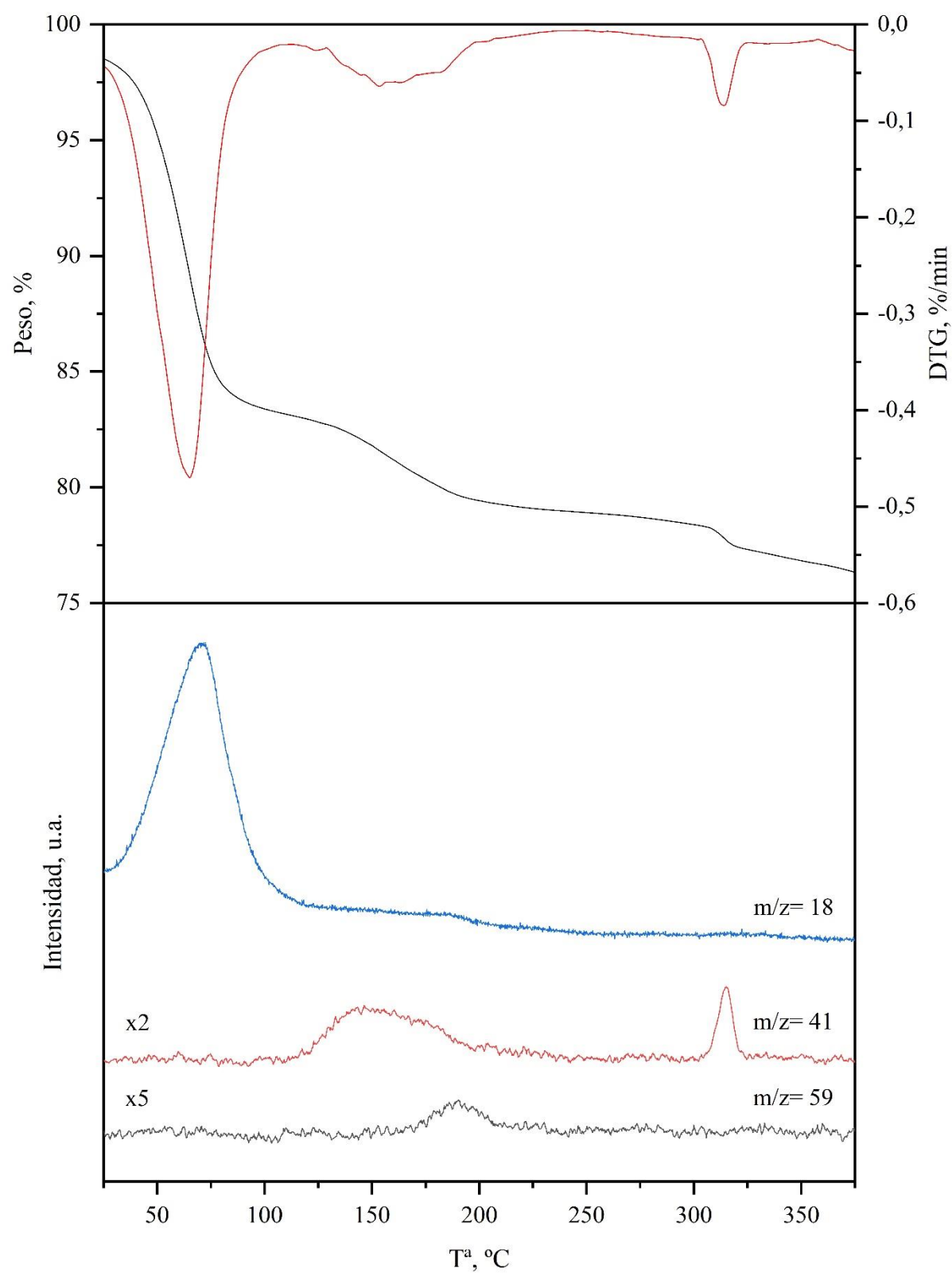


**Figura AI.1.-** Identificación de fases en el difractograma del complejo DMC-Ac

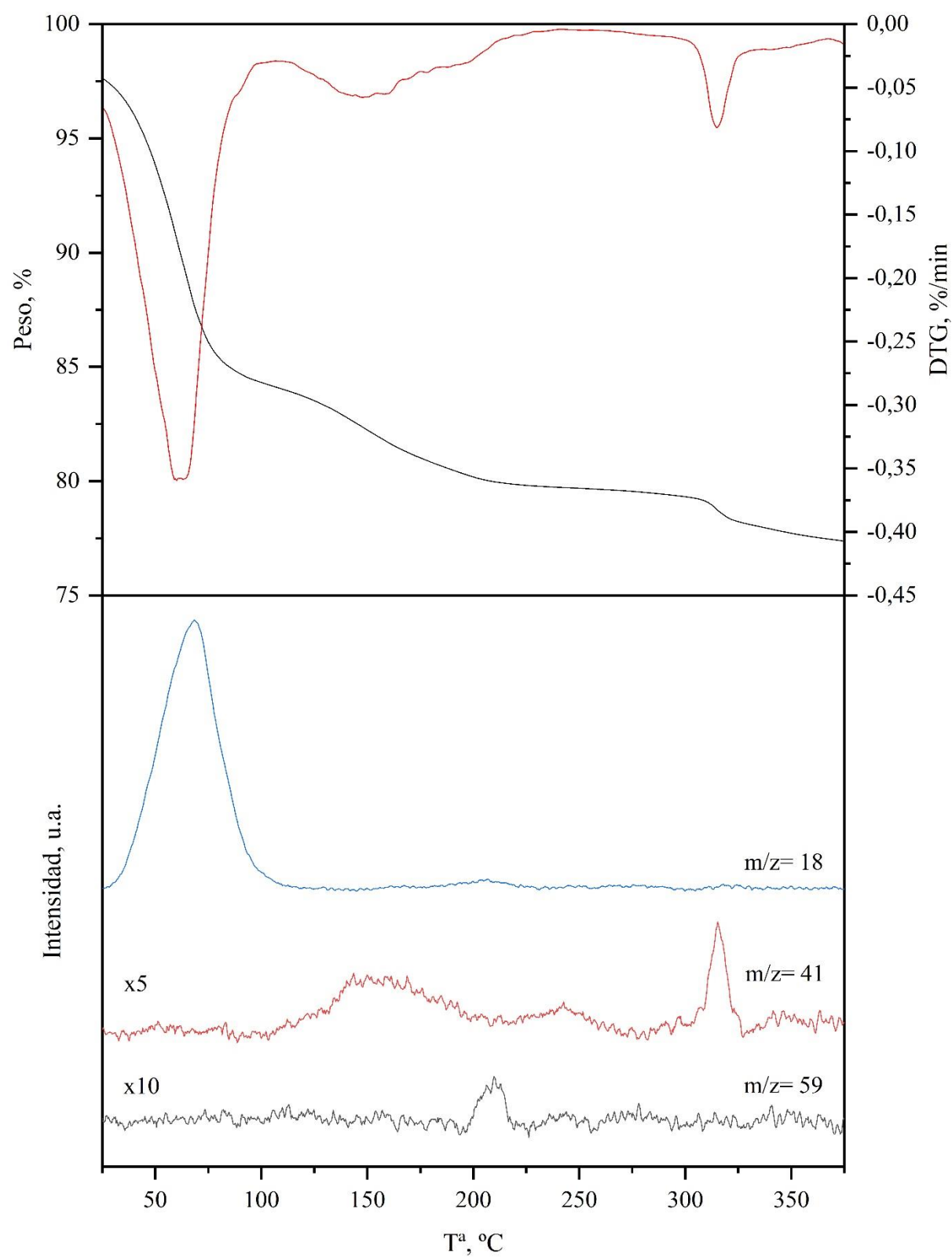


## 8.2 ANEXO II

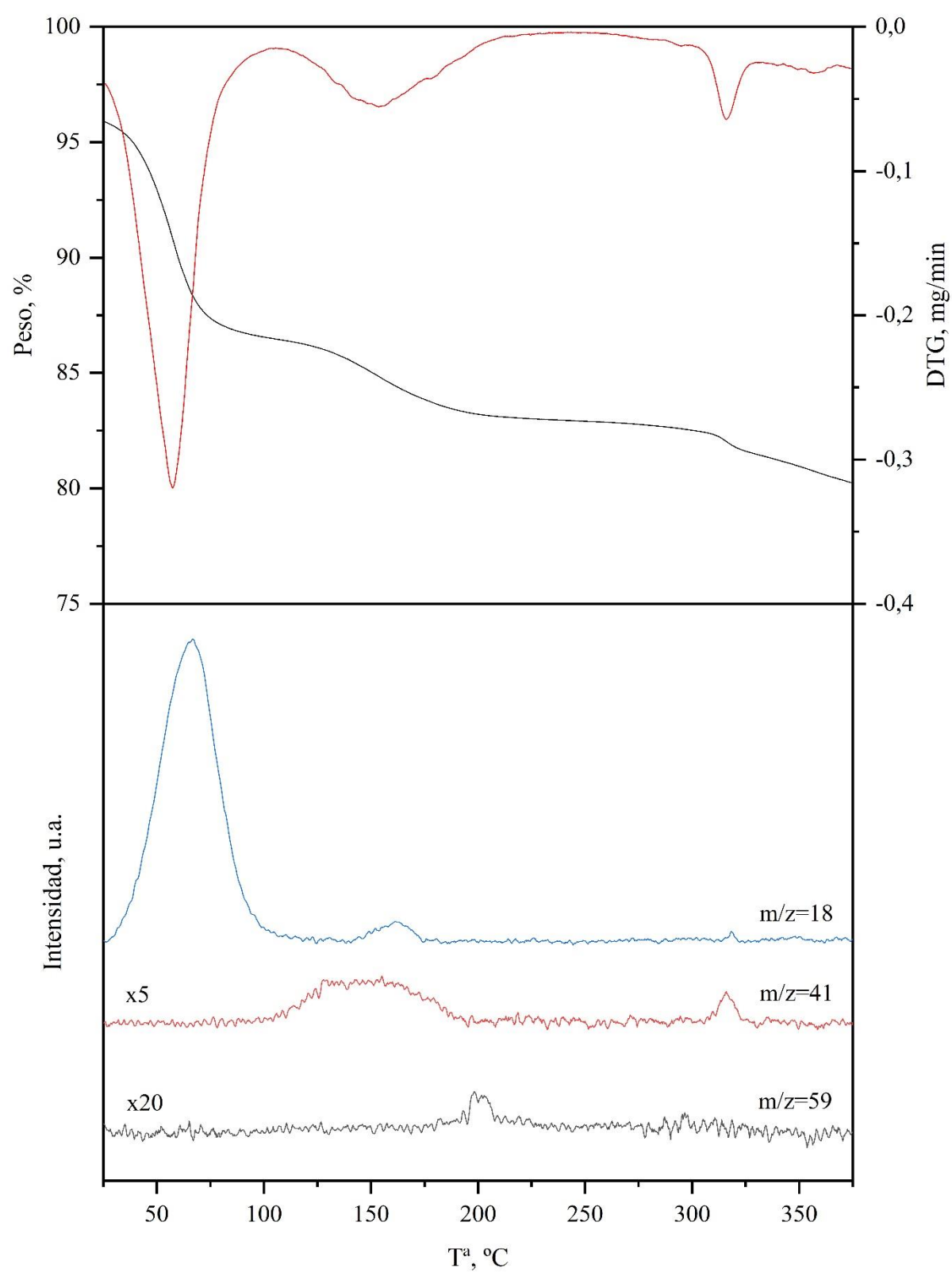
*Figura AII.1.- TG-EM del catalizador DMC-C*



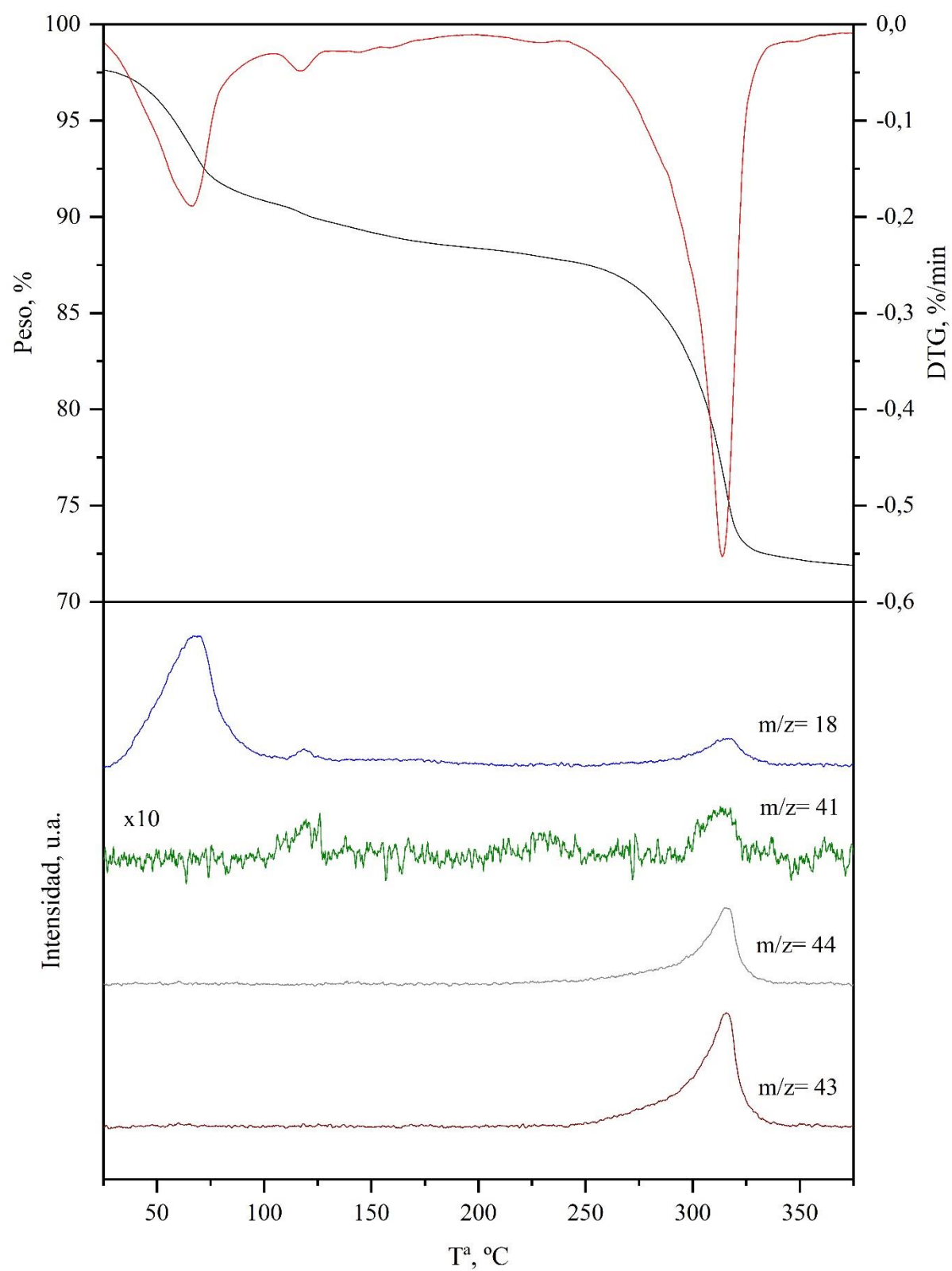
**Figura AII.2.- TG-EM del catalizador DMC-NO<sub>3</sub>**



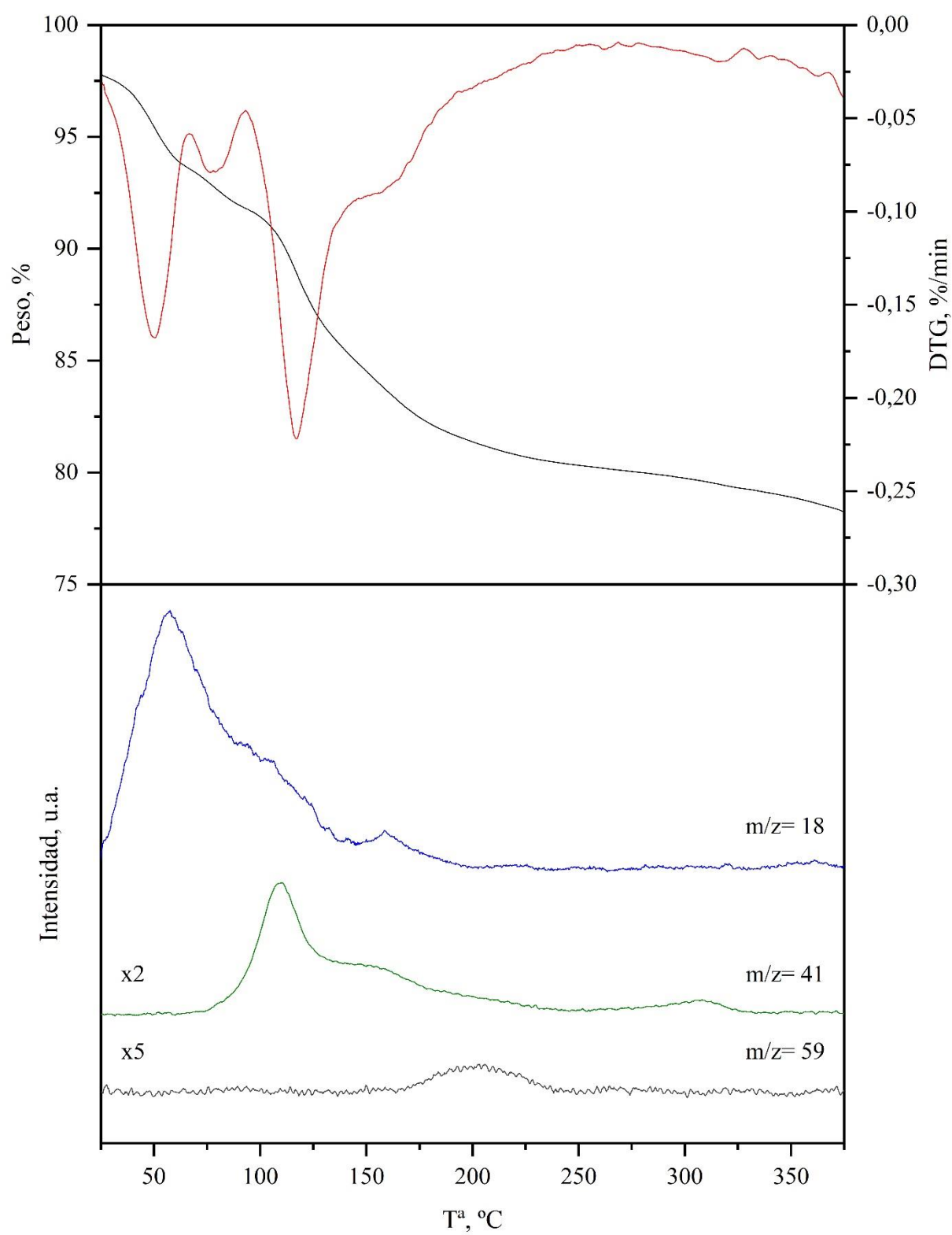
**Figura AII.3.- TG-EM del catalizador DMC-SO<sub>4</sub>**



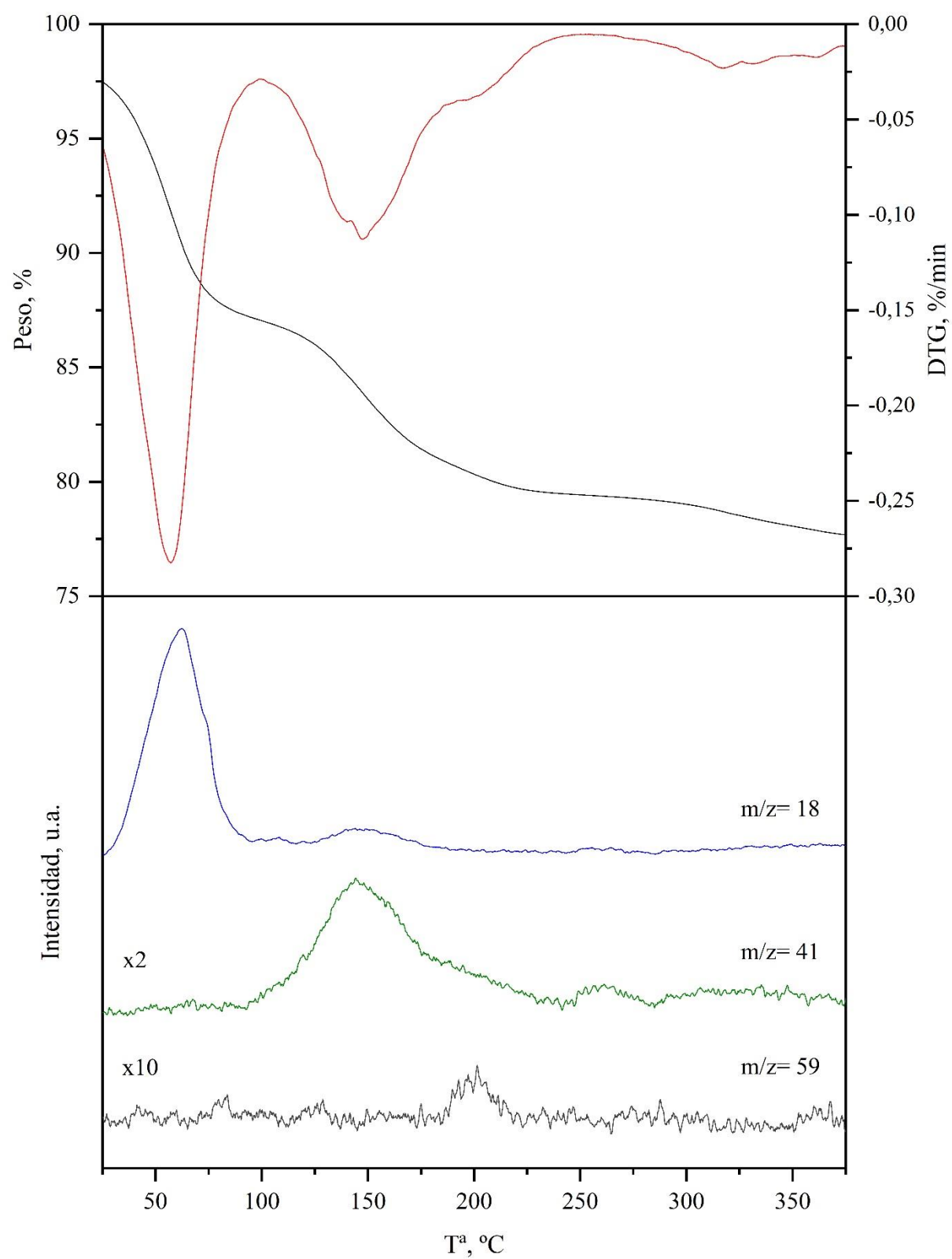
**Figura AII.4.- TG-EM del catalizador DMC-ClO<sub>4</sub>**



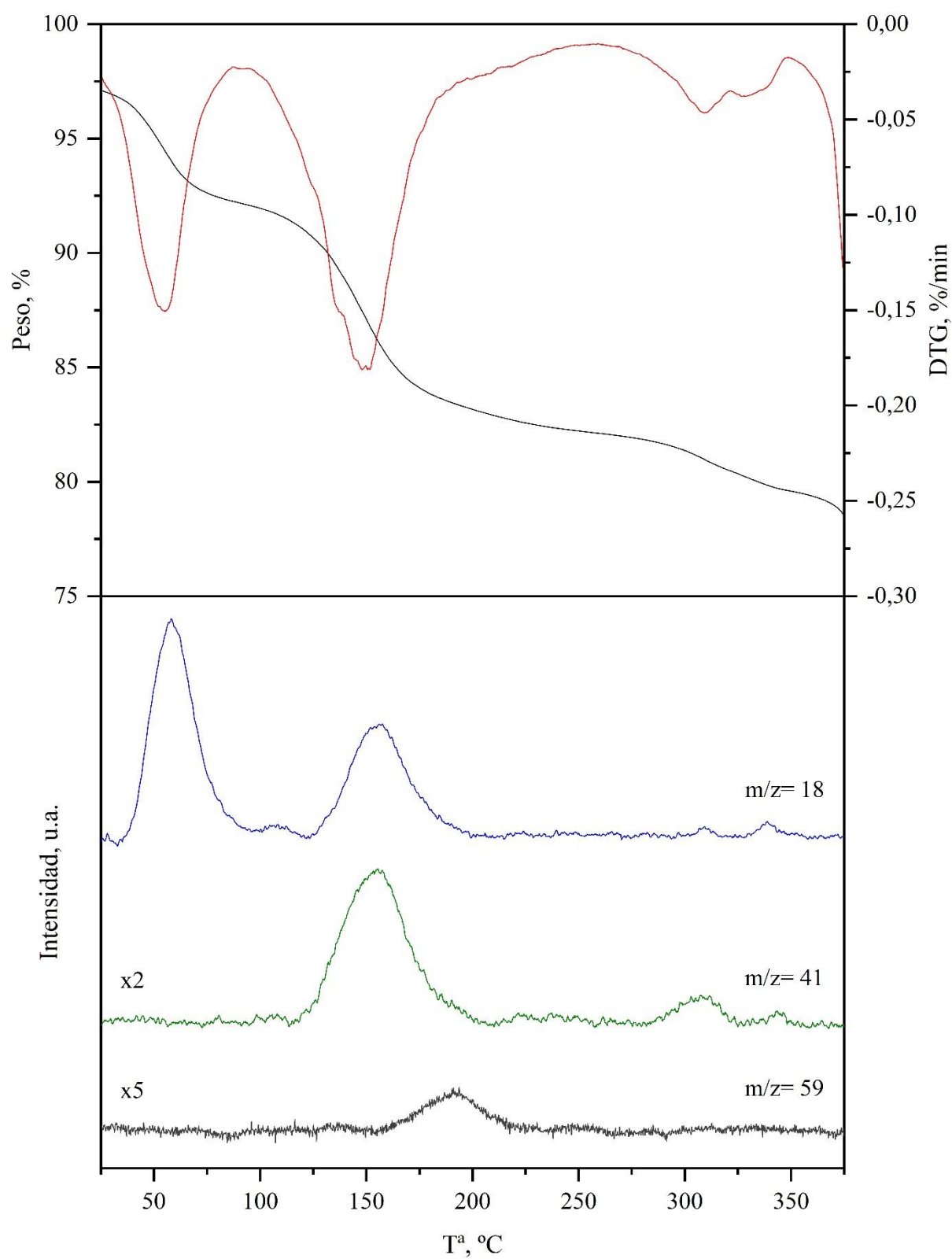
**Figura AII.5.- TG-EM del catalizador DMC-Ac**



**Figura AII.6.- TG-EM del catalizador DMC-Cl**



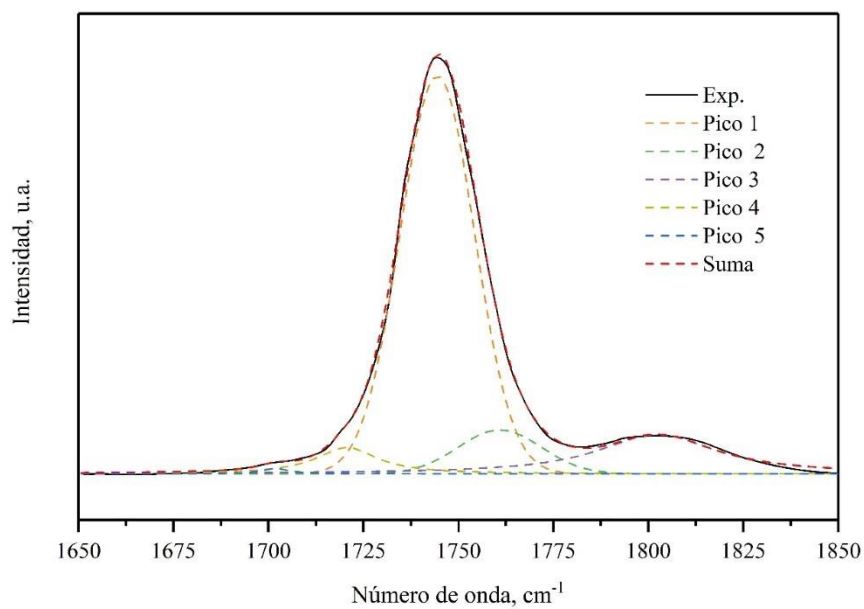
**Figura AII.7.- TG-EM del catalizador DMC-Br**



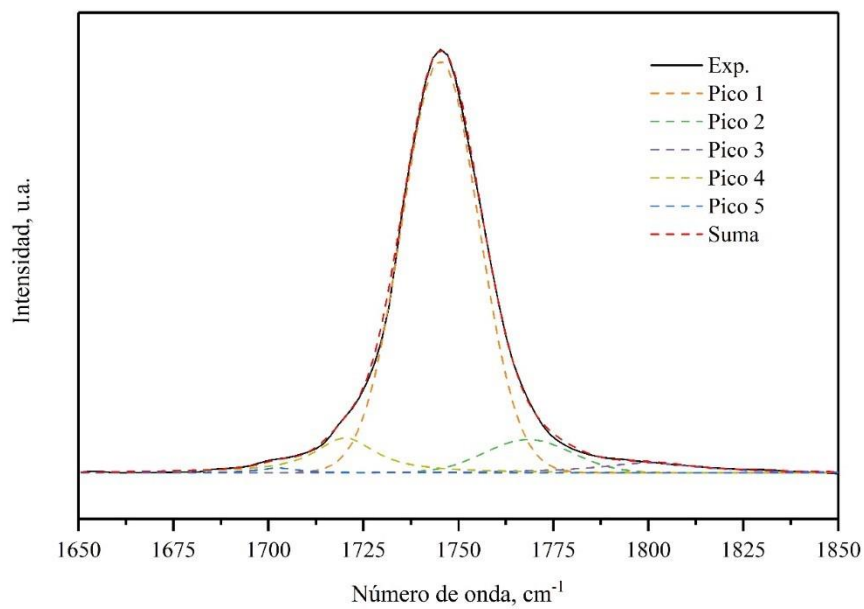
**Figura AII.8.- TG-EM del catalizador DMC-I**



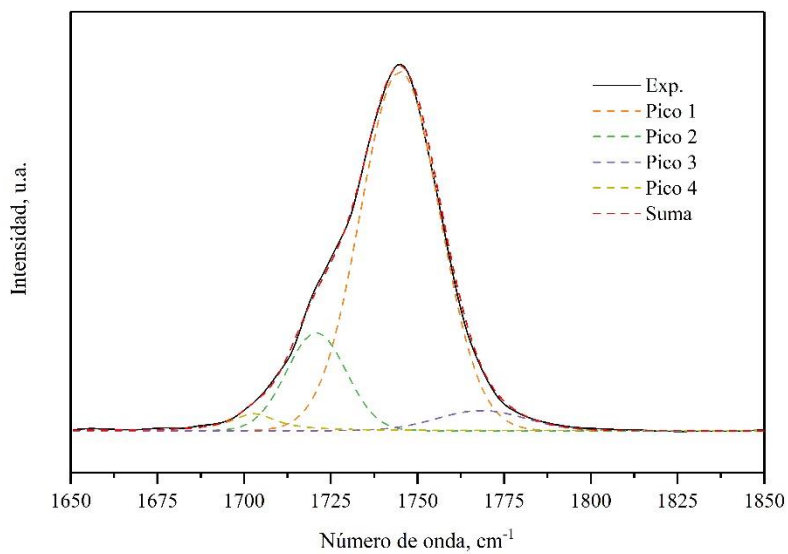
### 8.3 ANEXO III



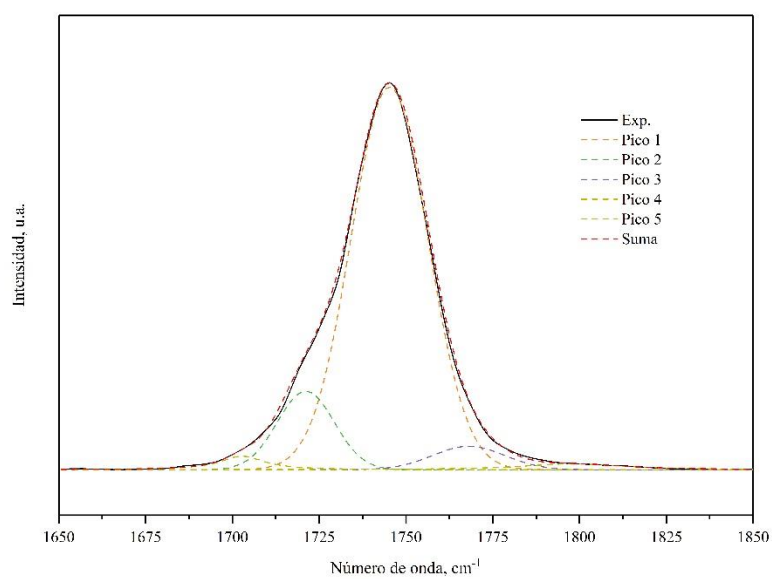
**Figura AIII.1.-** Deconvolución de los picos  $1745 \text{ cm}^{-1}$  y  $1803 \text{ cm}^{-1}$  en el P-Ac



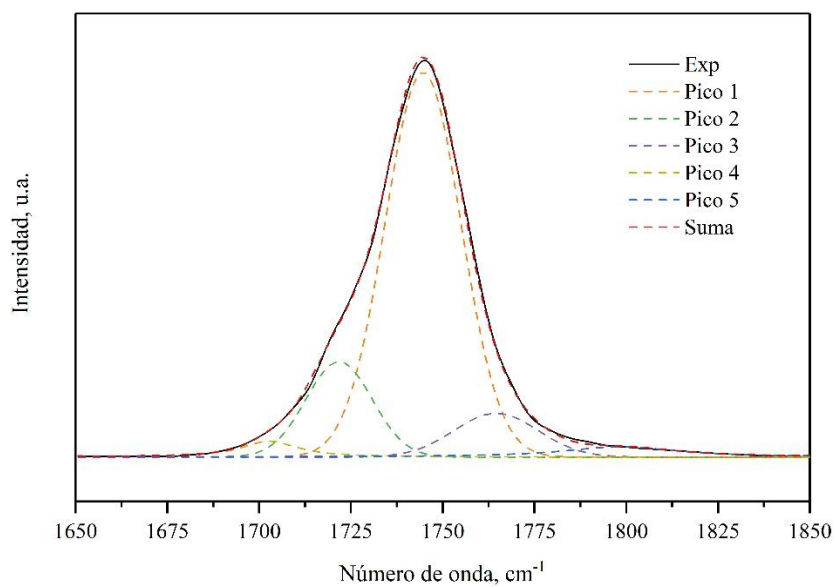
**Figura AIII.2.-** Deconvolución de los picos  $1745 \text{ cm}^{-1}$  y  $1803 \text{ cm}^{-1}$  en el P-Cl



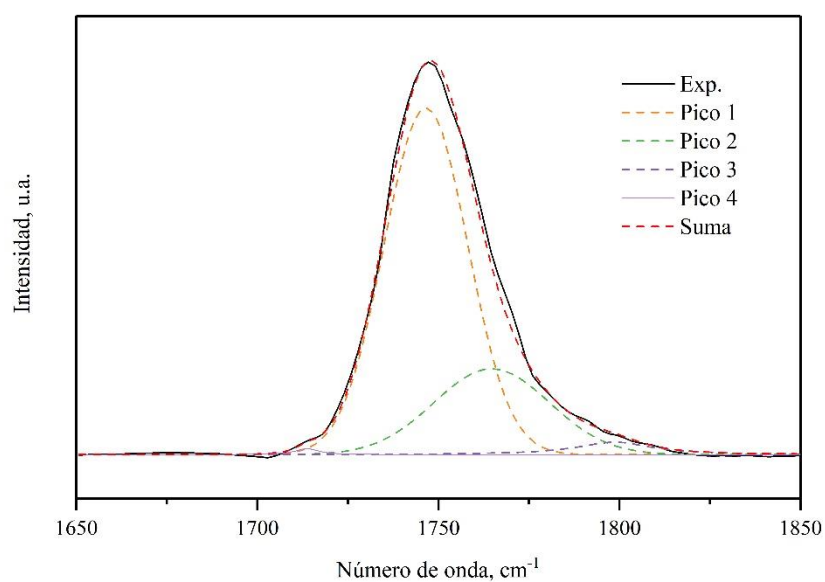
**Figura AIII.3.-** Deconvolución de los picos  $1745\text{ cm}^{-1}$  y  $1803\text{ cm}^{-1}$  en el  $P-SO_4$



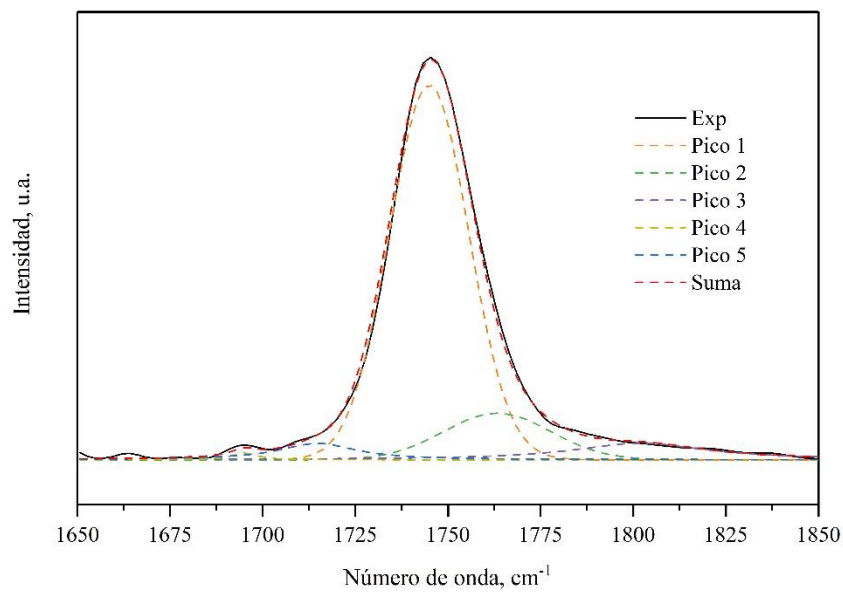
**Figura AIII.4.-** Deconvolución de los picos  $1745\text{ cm}^{-1}$  y  $1803\text{ cm}^{-1}$  en el  $P-NO_3$



**Figura AIII.5.-** Deconvolución de los picos  $1745\text{ cm}^{-1}$  y  $1803\text{ cm}^{-1}$  en el  $P-ClO_4$

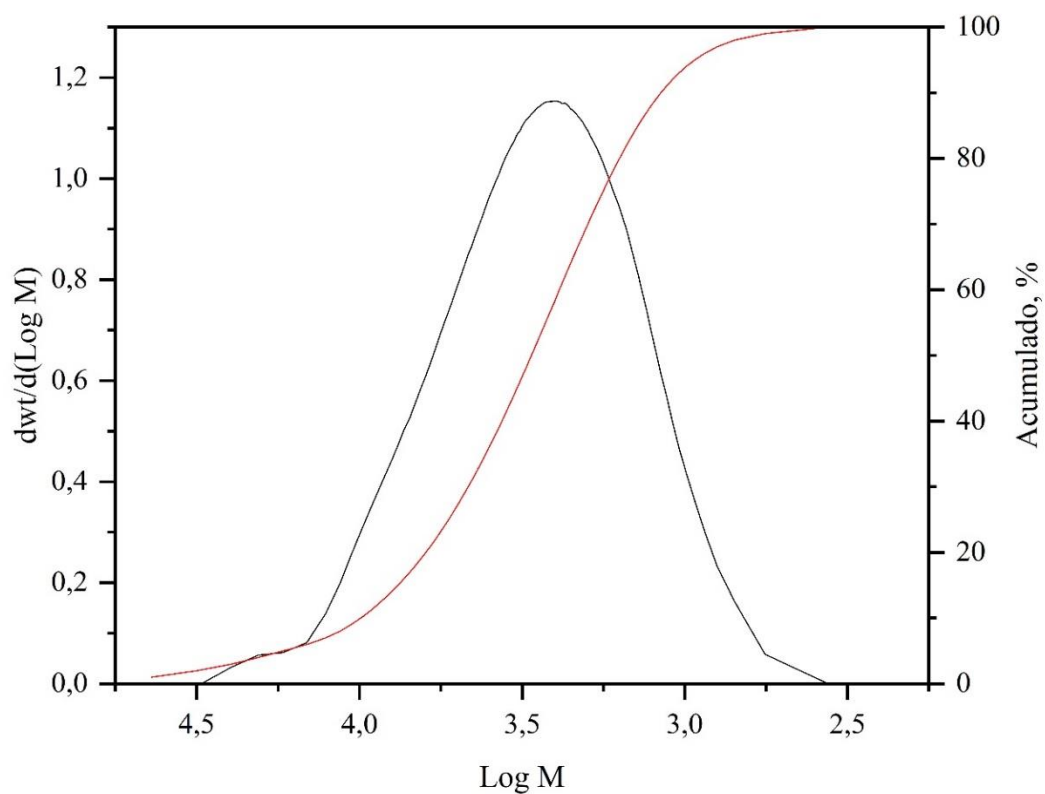


**Figura AIII.6.-** Deconvolución de los picos  $1745\text{ cm}^{-1}$  y  $1803\text{ cm}^{-1}$  en el  $P-Br$

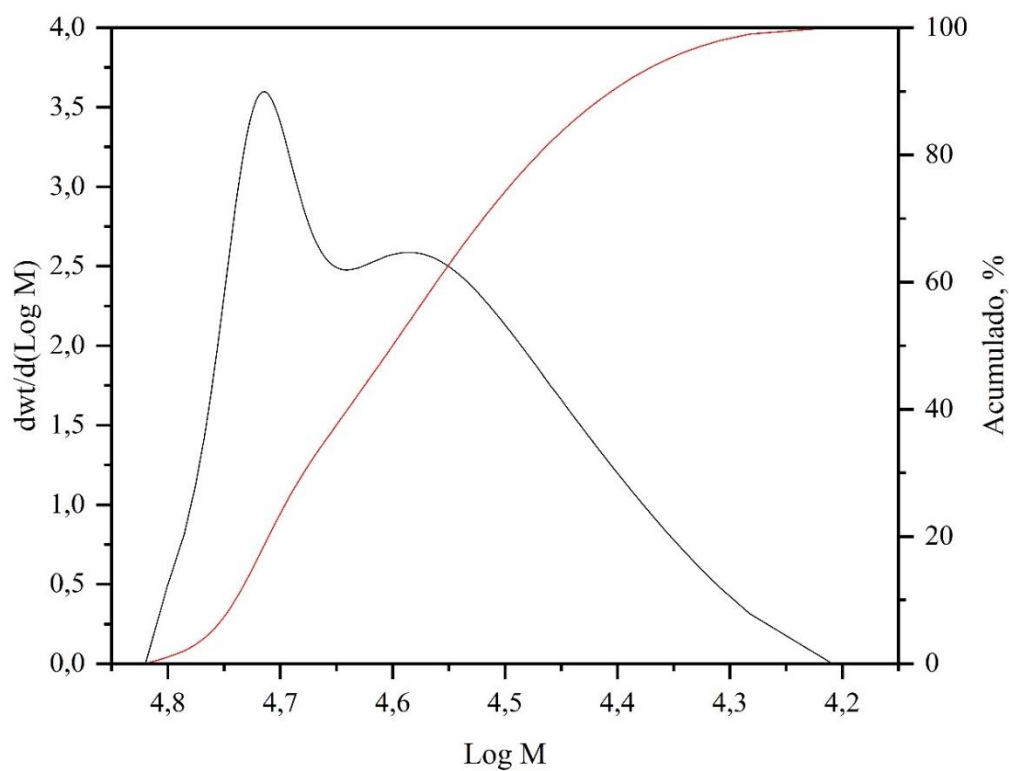


**Figura AIII.7.-** Deconvolución de los picos  $1745\text{ cm}^{-1}$  y  $1803\text{ cm}^{-1}$  en el P-I

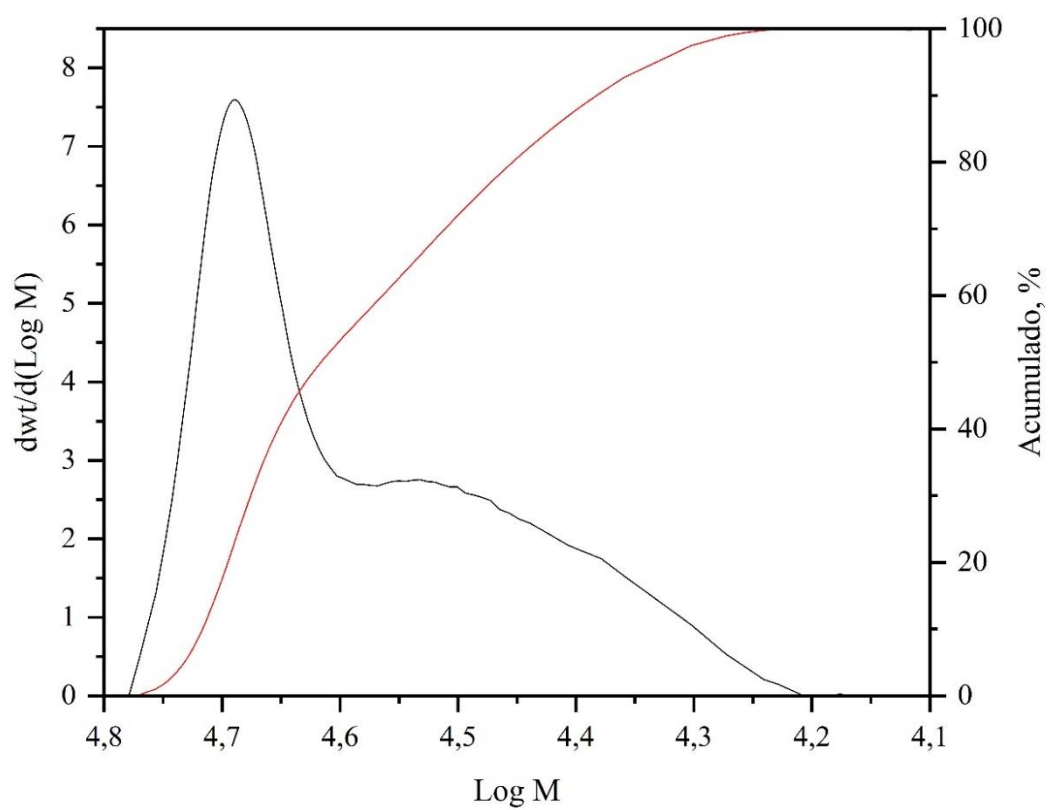
#### 8.4 ANEXO IV



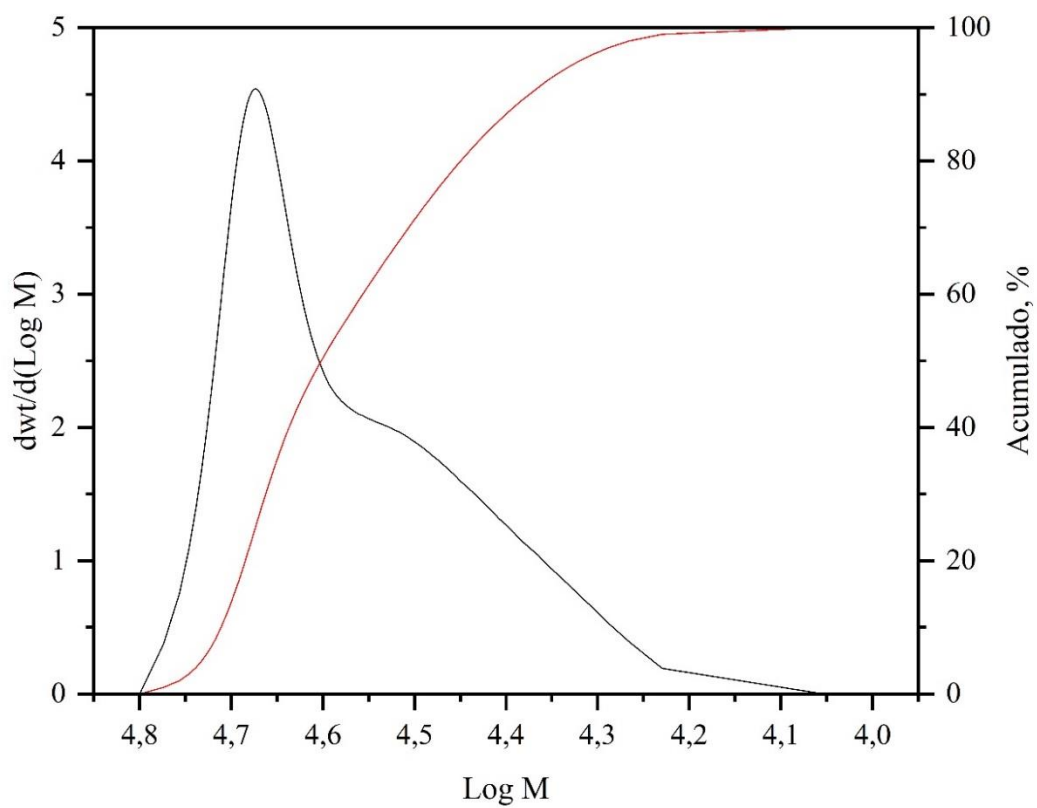
**Figura AIV.1.-** Curva GPC del P-SO<sub>4</sub>



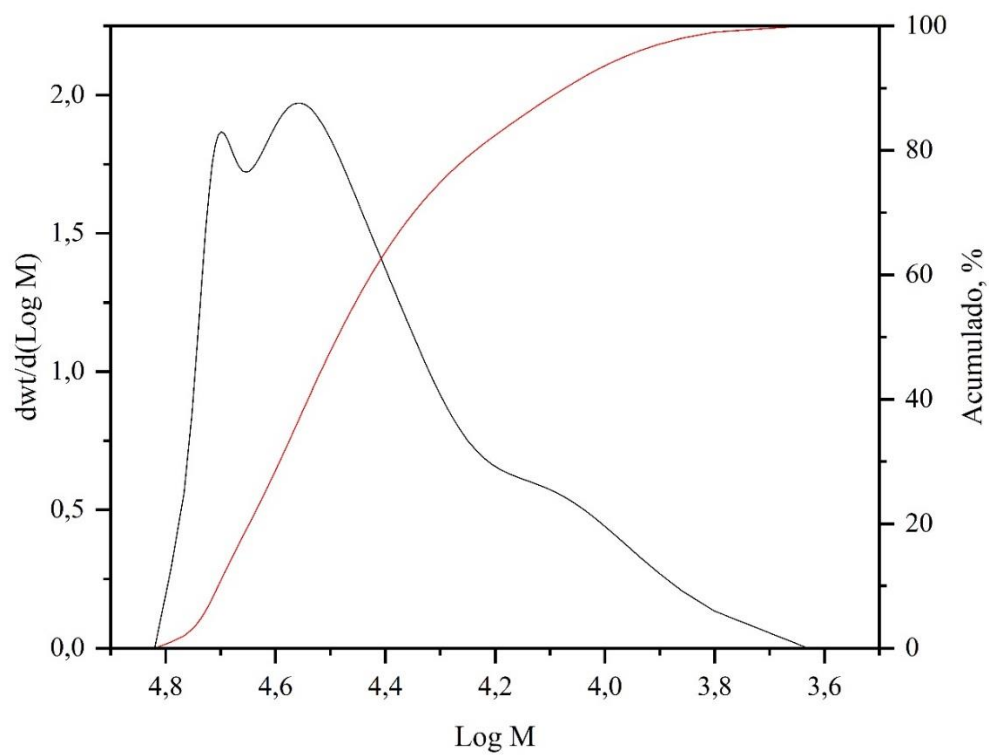
**Figura AIV.2.-** Curva GPC del P-NO<sub>3</sub>



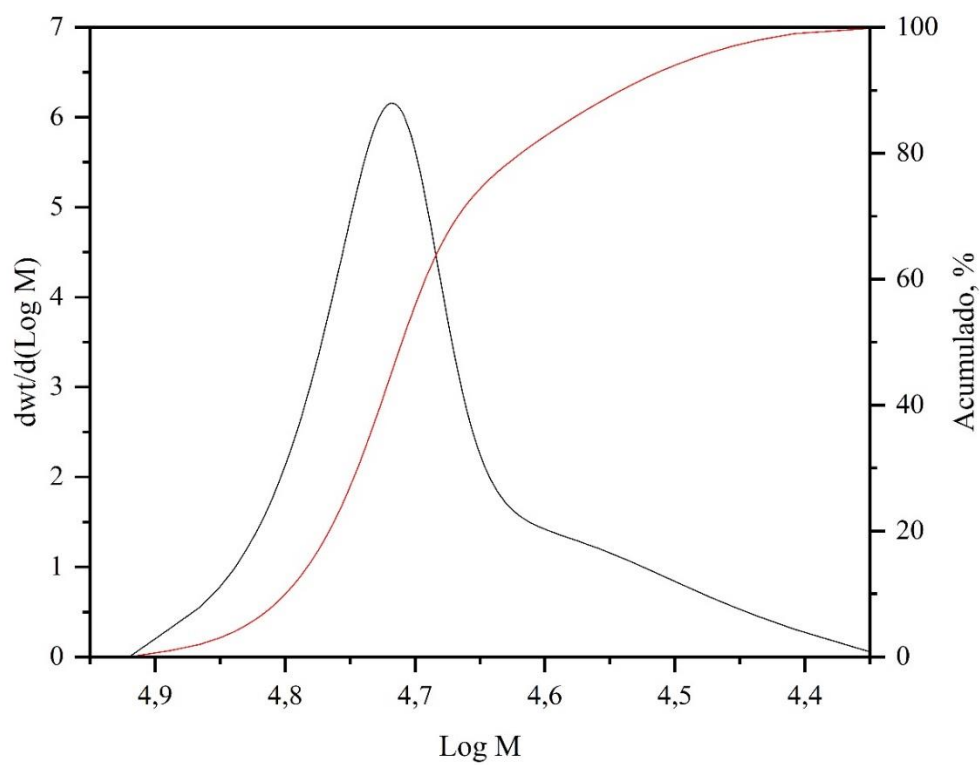
**Figura AIV.3.-** Curva GPC del P-I



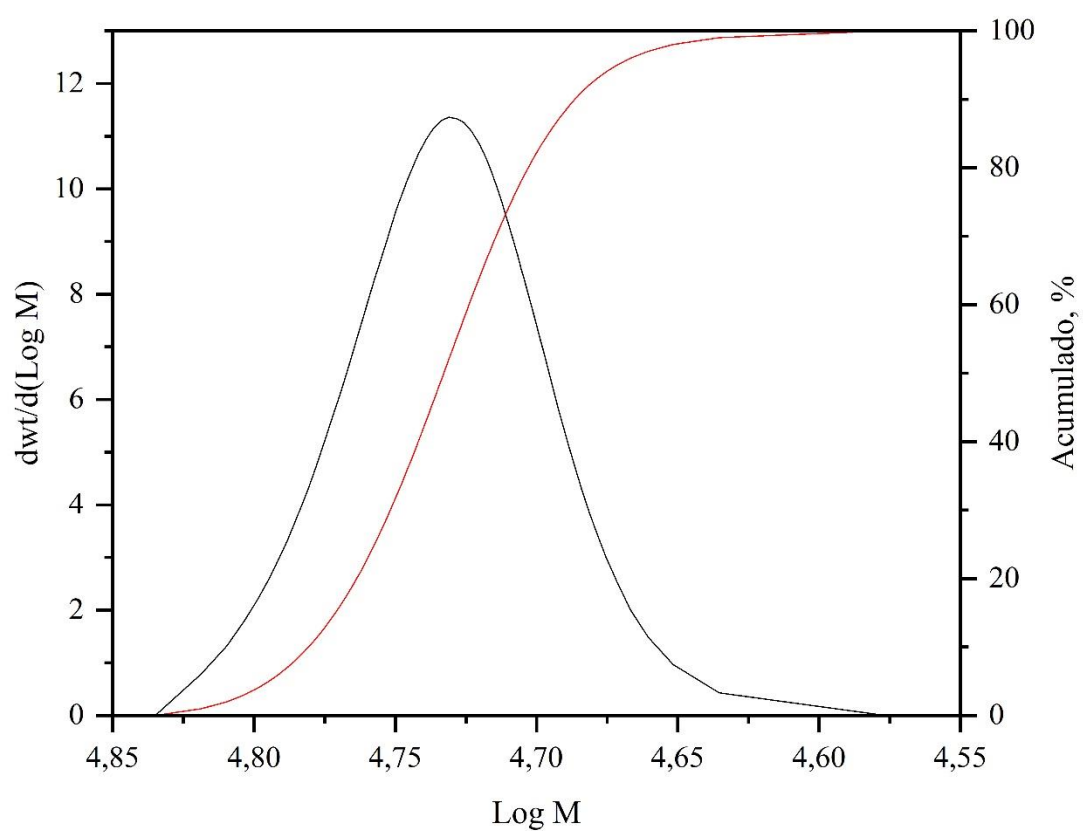
**Figura AIV.4.-** Curva GPC del P-ClO<sub>4</sub>



**Figura AIV.5.-** Curva GPC del P-Cl



**Figura AIV.6.-** Curva GPC del P-Br



**Figura AIV.7.-** Curva GPC del P-Ac